

# 薄膜物理与技术

陈国平 主编

BO MO WU LI  
YU JI SHU

东南大学出版社

# 薄 膜 物 理 与 技 术

陈国平 主编

## 期 限 表

东南大学出版社

林小玉 魏巍负责

(苏)新登字第012号

### 内 容 提 要

本书全面系统地阐述了薄膜物理与技术的基本理论及其应用。全书共分五章，包括薄膜的制备技术，薄膜的形成机理，薄膜的结构与缺陷，薄膜的力学、电学、光学和磁学性质，以及薄膜厚度和沉积速率的测定和监控。本书内容新颖、概念清晰、文字精炼、深入浅出。

本书可供高等学校的“物理电子技术”、“电子材料与元器件”、“半导体物理与器件”、“真空技术与设备”、“材料科学”、“物理”等专业用作本科生与研究生课程的教材，也可供从事薄膜研究、生产和应用等方面的科研和工程技术人员参考。

陈国平 国

## 薄 膜 物 理 与 技 术

陈国平 主编

东南大学出版社出版

南京四牌楼2号 邮编 210018

江苏省新华书店发行 武进第三印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米1/16 印张 14 字数323千字

1993年5月第1版 1993年5月第1次印刷

印数：1—1000册

ISBN 7—81023—726—8

TN · 61 定价：7.50元

责任编辑 王小然

## 前　　言

作为物理学、化学、电子学、冶金学等多学科交叉而发展起来的薄膜科学，近年来日益受到人们的普遍关注和重视。各种以应用薄膜为主体的高新技术和产业也正在迅速崛起并已形成较大规模。

为了适应薄膜科学与技术的迅速发展和国民经济的迫切需要，国内不少高校先后开设了薄膜物理与技术方面的课程，但遗憾的是目前尚缺少一本能够反映当前薄膜科学与技术进展和水平，内容全面、简明扼要的教材。因此我们编写本书的目的就在于希望能够在不长的篇幅内，深入浅出地、系统地向读者介绍薄膜物理与薄膜技术的主要方面，包括薄膜的生长过程和形成机理、薄膜的各种制备技术和监控与测试技术、薄膜的结构以及薄膜的特性。在编写上力求概念清晰、文字精炼、并尽可能地反映当代薄膜科学与技术方面的一些新的进展。

为了便于初学者对有关内容作进一步的深入了解，各章均附参考文献，达430多篇。

本课程的参考教学时数为40~50学时。先修技术基础课程为“真空技术”、“物理电子技术原理”等。

本书由东南大学陈国平主编。参加执笔编写的有：东南大学陈国平（绪论、第一章的§1-1~§1-7、第二章的§2-1~§2-5、第三章、第四章、第五章的§5-2），东南大学庞叔鸣（§2-6，§2-7，§5-3），东南大学陆祖宏（§1-8），东南大学李永祥（§1-9），陕西机械学院林香祝（§5-1）和上海交通大学张寿柏（§5-4）。

在本书编写过程中，参阅了大量的资料，谨向有关作者致谢。

由于编者水平有限，书中的缺点错误在所难免，敬请广大读者批评指正。

三

卷

绪论	1
<b>第一章 薄膜的制备技术</b>	( 5 )
§ 1-1 蒸发	( 5 )
§ 1-2 溅射镀膜	( 19 )
§ 1-3 离子镀	( 31 )
§ 1-4 离子束沉积	( 39 )
§ 1-5 化学气相沉积	( 44 )
§ 1-6 等离子体化学气相沉积	( 58 )
§ 1-7 分子束外延	( 67 )
§ 1-8 LB技术	( 76 )
§ 1-9 Sol-Gel工艺	( 83 )
<b>第二章 薄膜厚度和沉积速率的测定和监控</b>	( 94 )
§ 2-1 概述	( 94 )
§ 2-2 触针法	( 95 )
§ 2-3 秤量法	( 96 )
§ 2-4 石英晶体振荡法	( 96 )
§ 2-5 电阻法	( 101 )
§ 2-6 光干涉法	( 104 )
§ 2-7 椭圆偏振法	( 108 )
<b>第三章 薄膜的形成机理</b>	( 111 )
§ 3-1 形成薄膜的起始条件	( 111 )
§ 3-2 成核理论	( 115 )
§ 3-3 薄膜的生长过程	( 118 )
<b>第四章 薄膜的结构与缺陷</b>	( 130 )
§ 4-1 薄膜的非晶态结构	( 130 )
§ 4-2 薄膜的亚稳态结构	( 134 )
§ 4-3 薄膜中的织构	( 136 )
§ 4-4 薄膜的晶粒组织和表面状态	( 140 )
§ 4-5 薄膜中的缺陷	( 150 )

## 第五章 薄膜的性质 ..... (159)

§ 5-1 薄膜的力学性质 .....	(159)
§ 5-2 薄膜的电学性质 .....	(171)
§ 5-3 薄膜的光学性质 .....	(182)
§ 5-4 薄膜的磁学性质 .....	(196)
附表1 元素蒸发镀膜特性 .....	(214)
附表2 无机化合物直接蒸发镀膜特性 .....	(216)

( 8 ) ..... 朱廷善等编著 章一策

( 9 ) .....	..... 费立 ..... 1-1
( 10 ) .....	..... 钱鹤松等 ..... 2-1
( 11 ) .....	..... 魏子高等 ..... 3-1
( 12 ) .....	..... 唐承东等 ..... 4-1
( 13 ) .....	..... 沈鸿林等 ..... 5-1
( 14 ) .....	..... 唐鹤林等孙淑予编著 ..... 6-1
( 15 ) .....	..... 魏鹤东等侯 ..... 7-1
( 16 ) .....	..... 朱廷善 ..... 8-1
( 17 ) .....	..... 陈工 ..... 201-G51 工艺 ..... 8-1

( 18 ) ..... 赵蕴峰等编著 袁伟华等译 袁廷善著 章二策

( 19 ) .....	..... 李海 ..... 2-3
( 20 ) .....	..... 周青麟 ..... 2-3
( 21 ) .....	..... 周量平 ..... 2-3
( 22 ) .....	..... 赵蕴峰等编著 ..... 2-3
( 23 ) .....	..... 周昭中 ..... 2-3
( 24 ) .....	..... 周忠干等 ..... 2-3
( 25 ) .....	..... 周鹤松 ..... 2-3

( III ) ..... 顾琳洪等编著 章三策

( III ) .....	..... 陈希微等编著 ..... 1-3
( III ) .....	..... 余熙等编著 ..... 2-3
( III ) .....	..... 顾鹤松等编著 ..... 2-3

( 130 ) ..... 郭朝民等编著 章四策

( 130 ) .....	..... 陈春益等编著 ..... 1-3
( 134 ) .....	..... 陈崇德等编著 ..... 2-3
( 136 ) .....	..... 陈崇山等编著 ..... 2-3
( 140 ) .....	..... 态孙面等编著 ..... 2-3
( 150 ) .....	..... 顾鹤松等编著 ..... 2-3

## 绪 论

什么是“薄膜”，过去人们常常用厚度来加以描写，把厚度为零点几纳米到几个微米的一层材料称之为薄膜。近年来，有人提出了一个新的定义：一开始就由原子、或分子、或离子的沉积过程所形成的二维材料称为薄膜<sup>[1]</sup>。

薄膜在科学技术领域并不是一个人们陌生的名词。但是随着现代科学技术的发展，作为物理学、化学、电子学、冶金学等多学科交叉而发展起来的薄膜科学，正越来越受到人们的重视。其原因在于：

1. 从应用的角度看，对许多工业制品的要求，例如化工容器与管道的防腐性能、刀具与模具的耐磨性能等，主要是取决于它们的表层特性而不是整体特性。至于绝大多数的电子器件(包括微电子电路与光电子器件)都是建筑在利用发生于表面或近表层的一些物理效应的基础之上的。因此问题的关键是怎样获得这样一个满足性能要求的“薄层”。解决这个问题的途径不止一条，但比较简单而又能达到较高质量的方法就是在工件(或衬底)的表面制备一层高性能的薄膜。这在能源与资源紧张的当今世界有着重要的意义。例如：用真空蒸发制得的镀铝香烟包装纸，只需铝膜的厚度大于40纳米，就足以防止香烟霉变，用它来代替由厚为8微米的铝箔与纸复合制成的包装纸，铝的用量可减少到百分之一。

2. 许多材料在一定条件下制成的薄膜具有明显不同于块状时的晶体结构(如呈非晶结构、亚稳态结构等)和特性。薄膜的这些反常结构和特性往往又是材料成为薄膜状态时所特有的，它们不仅是材料科学研究的一个重要领域，而且提供了不少常规块状材料所不具备的奇异特性，从而为发展新型功能材料开辟了一个宽广的途径。例如普通钢板镀非晶镍膜后，耐磨性能和耐蚀性能均大大提高，在HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaOH等溶液中的抗蚀能力比不锈钢(Cr18Ni9)高出几十倍以上<sup>[2]</sup>。

特别是采用气相沉积薄膜技术可以制备用常规方法得不到的材料。例如许多非晶材料可以用快速冷却的方法来制取，但是对于大多数非晶半导体材料，主要是用薄膜沉积技术制备得到的；而且对于非晶硅这类半导体材料，就只能用气相沉积方法才能制成非晶态薄膜。此外，利用物理气相沉积技术(例如共溅射，共蒸发等)，可以在较宽的成分范围内制备二元或多元素的非晶态合金膜，因而在非平衡冶金学领域的研究和非晶态合金的应用方面有重要的作用<sup>[3]</sup>。

3. 近年来高科技领域内薄膜(例如超导薄膜、超晶格薄膜、LB薄膜、金刚石薄膜等)的兴起和蓬勃发展<sup>[4]</sup>，特别是微电子与光电子产业迅速发展的推动，促使薄膜科学与技术的发展达到了一个新的高度。以集成电路(IC)为例，随着它的发展，一方面使用的薄膜的品种不断增加，例如早期的硅平面管只需在硅衬底上热生长氧化硅膜与单层金属膜，而p-n结隔离的双极IC需要增加硅外延膜，硅栅MOS-IC又需要用到多晶硅薄膜，

而超大规模集成电路则需要用到钨、钼等难熔金属的硅化物膜，此外，为了改进器件的稳定性和可靠性，还需生长 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等钝化膜；另一方面对薄膜性能的要求也日益提高，例如对于拥有220万个元件、芯片尺寸为 $12.5 \times 4.5\text{mm}^2$ 的1MRAM，为了控制元件的横向尺寸，用于存贮电荷的 $\text{SiO}_2$ 介质膜的厚度一般不能超过10nm，因而 $\text{SiO}_2$ 膜中的场强高达几MV/cm，所以减少 $\text{SiO}_2$ 膜的缺陷，提高它的致密性就至关重要。此外，超大规模集成电路(以及约瑟夫逊结量子干涉器件、磁泡、集成光学等)的发展还促进了薄膜的横向精细加工(刻蚀)的发展。

薄膜在当今和未来都拥有范围十分宽广的应用领域。按薄膜的功能及其应用领域大致分类举例如下：

### 1. 电学薄膜

(1) 半导体器件与集成电路中使用的导电材料与介质材料薄膜：Al、Cr、Pt、Au、多晶硅、硅化物、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等的薄膜。

(2) 超导薄膜，特别是近年来国内外普遍重视的高温超导薄膜，例如 $\text{YBaCuO}$ 系稀土元素氧化物超导薄膜以及 $\text{BiSrCaCuO}$ 系和 $\text{TlBaCuO}$ 系非稀土元素氧化物超导薄膜。

(3) 光电子器件中使用的功能薄膜，特别是近年来开发研究成功的 $\text{GaAs}/\text{GaAlAs}$ 、 $\text{HgTe}/\text{CdTe}$ 、 $a\text{-Si}/a\text{-SiC}$ 等一系列晶态与非晶态超晶格薄膜。

(4) 薄膜敏感元件与固态传感器，例如 $\text{SnO}_2$ 薄膜可燃性气体传感器， $\text{ZrO}_2$ 薄膜氧敏传感器，薄膜应变电阻与压力传感器，Pt、Ni等金属薄膜与Co-Mn-Ni等氧化物薄膜及 $\text{SiC}$ 薄膜的热敏电阻， $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 薄膜的离子敏传感器等。

(5) 薄膜电阻、薄膜电容、薄膜阻容网络与混合集成电路：例如用Ni-Cr系列低电阻率和Cr-SiO系列高电阻率的金属膜电阻，以涤纶薄膜或聚丙烯薄膜为基材(介质)，以镀铝膜或镀锌膜为电极制造的薄膜电容等。

(6) 薄膜太阳电池，特别是非晶硅太阳电池。

(7) 平板显示器件：液晶显示、等离子体显示和电致发光显示三大类平板显示器件所用的透明导电电极(氧化铟锡薄膜)。特别是薄膜电致发光屏是一种多层次功能薄膜(包括氧化铟锡透明导电膜， $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 等介质膜， $\text{ZnS}: \text{Mn}$ 等发光膜，Al电极膜等)组成的全固态的平板显示器件。

(8) 用 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{AlN}$ 等薄膜制成的声表面波滤波器。

(9) 磁记录薄膜与薄膜磁头：如用于高质量录音和录像的磁性材料薄膜录音带与录像带；用于计算机数据储存的 $\text{CoCrTa}$ 、 $\text{CoCrNi}$ 等的薄膜软盘和硬盘；用于垂直磁记录中 $\text{FeSiAl}$ 薄膜磁头等。

(10) 静电复印鼓用的Se-Te、SeTeAs合金膜与非晶硅薄膜。

### 2. 光学薄膜

(1) 减反射膜：例如照相机、幻灯机、投影仪、电影放映机、望远镜、瞄准镜以及各种光学仪器透镜和棱镜上所镀的单层 $\text{MgF}_2$ 薄膜和双层或多层( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等)薄膜组成的宽带减反射膜；夜视仪和红外设备的镜头上所用的 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等红外减反射膜。

(2) 反射膜：例如用于民用镜和太阳灶中抛物面太阳能接收器的镀铝膜；用于大型天文仪器和精密光学仪器中的镀膜反射镜；用于各类激光器的高反射率膜(反射率可达99%以上)等等。

(3) 分光镜和滤光片：例如彩色扩印与放大设备中所用红、绿、兰三原色滤光片上镀的多层膜。

(4) 照明光源中所用的反热镜与冷光镜薄膜。

(5) 建筑物、汽车等交通工具所用的镀膜玻璃：包括用于热带地区的太阳能控制膜(Cr、Ti、不锈钢、Ag等)和用于寒带地区的低辐射率薄膜( $TiO_2$ -Ag- $TiO_2$ 、ITO膜等)。

(6) 激光唱片与光盘中的光存储薄膜，如 $T_{e_{81}}Ge_{15}S_2Sb_2$ 薄膜， $TbFeCo$ 非晶膜。

(7) 集成光学元件与光波导中所用的介质薄膜与半导体薄膜。

3. 硬质膜、耐蚀膜、润滑膜

(1) 硬质膜：用于工模具、量具、刀具表面的 $TiN$ 、 $TiC$ 、 $TiB_2$ 、 $(Ti, Al)N$ 、 $Ti(C, N)$ 等硬质膜和金刚石薄膜。

(2) 耐蚀膜：例如用于化工容器表面耐化学腐蚀的非晶镍膜和非晶与微晶不锈钢膜；用于涡轮发动机叶片表面抗热腐蚀的 $NiCrAlY$ 膜等。

(3) 润滑膜：例如使用于真空、高温、低温、辐射等特殊场合的 $MoS_2$ 、 $MoS_2-Au$ 、 $MoS_2-Ni$ 等固体润滑膜和 $Au$ 、 $Ag$ 、 $Pb$ 等软金属膜。

4. 装饰膜

广泛用于灯具、玩具、汽车等交通运输工具、家用电气用具、钟表、工艺美术品、“金”“银”线、日用小商品等的铝膜、黄铜膜、不锈钢膜和仿金 $TiN$ 膜与黑色 $TiC$ 膜。

5. 包装膜

用于香烟包装的镀铝纸；用于食品、糖果、茶叶、咖啡、药品、化妆品等包装的镀铝涤纶薄膜；用于取代电镀或热涂 $Sn$ 钢带的真空镀铝钢带等。

长期以来国内外薄膜科学一直是以薄膜材料的研究与应用、以及相应的薄膜技术的发展为主要研究方向，相比之下，薄膜基础理论的研究开展得还并不深入。但是近年来，随着仪器分析技术的进展，特别是由于像超晶格薄膜、LB薄膜、超导薄膜等高技术薄膜发展的促进，薄膜基础理论的研究正在进一步受到人们的重视。

本书将简要地向读者介绍有关薄膜的成膜机理与制膜技术、以及薄膜的结构与特性等方面最基本的一些知识，并将力图反映近年来在薄膜科学与技术方面的最新成就与进展。为了弥补篇幅限制所带来的不足，除了在各章中列出了一些参考文献之外，我们还向读者推荐一些参考书<sup>[6~10]</sup>，以便读者深入学习与研究之用。

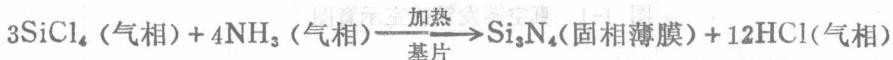
## 参 考 文 献

- [1] Chopra, K.L., T Kaur I, *Thin Film Device Application*, New York, Plenum Press, 1983.
- [2] 俞志中等, 薄膜科学与技术, 1988, 1(1), p95.
- [3] Chen Q.M., et al., *J.Appl. phys.*, 1988, 63(7), p2452.
- [4] 陈国平, 薄膜科学与技术, 1989, 2(1), p1.
- [5] 曲喜新, 薄膜物理, 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [6] 埃克托瓦 L.著, 王广阳等译, 薄膜物理学, 北京: 科学出版社, 1986.
- [7] 麻莳立男(日)著, 陈昌存等译, 薄膜技术基础, 北京: 电子工业出版社, 1988.
- [8] 金原粲, 藤原英夫(日)著, 王力衡、郑海涛译, 薄膜, 北京: 电子工业出版社, 1988.
- [9] 田民波、刘德令等编译, 薄膜科学与技术手册, 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [10] 顾培夫编著, 薄膜技术, 杭州: 浙江大学出版社, 1990.
- [11] 李云奇主编, 真空镀膜技术与设备, 沈阳: 东北工学院出版社, 1989.
- [12] Heavens O.S., *Thin Film Physics*, London, Methuen & Co.Ltd., 1970.
- [13] Chopra K.L., *Thin Film Phenomena*, New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1969.
- [14] Maissel L.I., Glang R., ed., *Handbook of Thin Film Technology*, New York, Me Graw-Hill Book Co., 1970.
- [15] Bunshah R.F., et al., *Deposition Techniques for Films and Coatings-Developments and Applications*, New Jersey, Noyes Publications, 1982.
- [16] Vossen J.L., Kern W., *Thin Film Processes*, New York, Academic Press, 1978.
- [17] Pulker H.K., *Coating on Glass*, Elsevier Science Pub., B.V., 1984.
- [18] Strafford K.N., et al., *Coating and Surface Treatment for Corrosion and Wear Resistance*, Ellis Horwood Ltd., 1984.
- [19] Chapman B.N., Anderson J.C., *Science and Technology of Surface Coating*, New York, Academic Press, 1974.

# 第一章 薄膜的制备技术

目前有许多种薄膜的制备技术，如包括各种蒸发、溅射、离子镀等的物理气相沉积技术，各种化学气相沉积技术，各种电的、或机械的、或化学的沉积技术（电镀、化学镀、喷涂、静电喷涂、等离子喷涂、刷涂等等）；而且可以从不同的角度对这些成膜技术进行不同的分类<sup>[1]</sup>。本章将主要阐述当前在薄膜科学与应用领域广泛使用的一些成膜技术。

薄膜的形成一般可以分为三个阶段：（1）汽相（气相）粒子的形成，（2）汽相粒子从源到基片的输运，（3）基片表面上固态薄膜的形成。这三个阶段在有些制膜方法中可以彼此很明显地区分开来，并可分别加以调节与控制，如真空蒸发。但在有些制膜方法中，很难把这三步分隔开来，如化学气相沉积。以在硅片上化学气相沉积 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜为例：



基片（硅片）温度不仅影响着 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜的生长过程，因而影响了 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 膜的结构与特性，而且直接决定了膜的沉积速率。

因此，本章在介绍各种制膜方法的同时，还将简要讨论制膜工艺参数对薄膜结构与特性的影响，并比较各种成膜技术的优缺点与应用范围。

## § 1-1 蒸 发

### 1-1-1 基本概念

固态或液态材料被加热到足够高的温度时会生化气化，由此产生的蒸汽在较冷的基体上沉积下来就形成了固态薄膜。这种蒸发成膜的方法简单、方便，因而目前应用仍然最为广泛。

蒸发物质的分子在从蒸发源到待沉积薄膜衬底的迁移过程中，会与周围环境中的气体原子相碰撞。蒸发物分子中发生碰撞的百分数等于 $(1 - e^{-D/L})$ ，其中 $L$  为气体分子的平均自由程， $D$  为从蒸发源到衬底的直线距离。对于普通的真空蒸发装置， $D$  一般为 10 到 50 cm，为了保证只有很小一部份蒸发物分子与镀膜装置中的残余气体分子发生碰撞，减少对所沉积薄膜的污染，通常蒸发要求在 $10^{-2}$ ~ $10^{-4}$  Pa 的真空中进行，因此又称“真空蒸发”。

图 1-1 是真空蒸发镀膜装置的镀膜室部份的示意图，它一般包括真空钟罩、蒸发源、基片架、挡板、离子轰击电极、基片加热装置、测温装置、膜厚监控装置等几个部份。

假设用 $dN_e$  表示在  $dt$  时间内从蒸发物表面  $A_e$  蒸发的分子数，则按照赫兹-克鲁森 (Herz-Knudsen) 公式，蒸发速率  $dN_e/A_e \cdot dt$  (分子数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ ) 可表示为<sup>[2]</sup>：

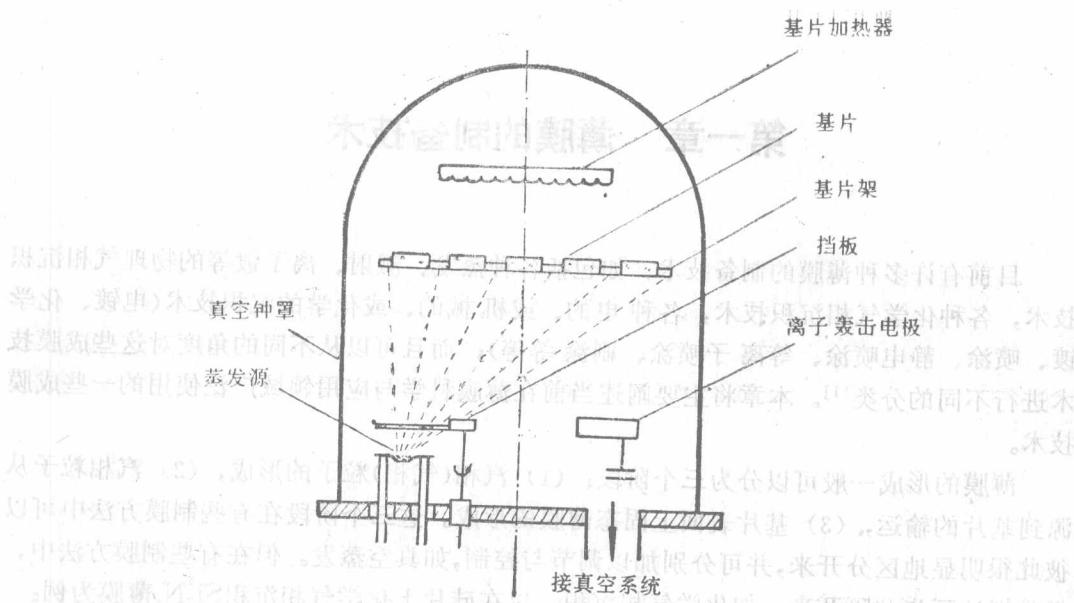


图 1-1 真空蒸发镀膜室示意图

$$\frac{dN_e}{A_e \cdot dt} = \alpha \cdot (2\pi mkT)^{-\frac{1}{2}} \cdot (P_v - P) \quad (1-1)$$

将式(1-1)改为质量蒸发速率 $G(g/cm^2 \cdot s)$ , 则有:

$$G = m \cdot \frac{dN_e}{A_e \cdot dt} = \alpha \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} (P_v - P) \quad (1-2)$$

式中:  $m$ 为蒸发物分子的质量(g);  $k$ 为玻尔兹曼常数;  $T$ 为蒸发物的温度, 即蒸发温度(K)。 $P_v$ 为温度T时蒸发物的饱和蒸气压;  $P$ 为蒸发物分子对蒸发表面造成的静压强,  $P = 0$ 相当于蒸发物分子一旦离开蒸发源之后就不再回来, 此时蒸发速率最高。 $\alpha$ 称为蒸发系数, 它取决于蒸发物的表面性质, 一般小于1, 最大值为 $1^{[2,3]}$ 。因此最高蒸发速率 $G_{\infty}$ 为:

$$G_{\infty} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} P_v \quad (1-3)$$

$$G_{\infty} = 4.37 \times 10^{-4} \left( \frac{M}{T} \right)^{\frac{1}{2}} P_v (g/cm^2 \cdot s) \quad (1-4)$$

式(1-4)中:  $M$ 为分子量,  $P_v$ 的单位为Pa。

对大多数材料, 在蒸汽压小于 $10^2$ Pa的温度下, 蒸汽压与温度的关系可表示为<sup>[4]</sup>:

$$\ln P_v = A \frac{\Delta H_f}{RT} \quad (1-5)$$

式中,  $\Delta H_f$ 为蒸发材料的汽化热;  $R$ 为气体普适常数;  $A$ 为一常数。

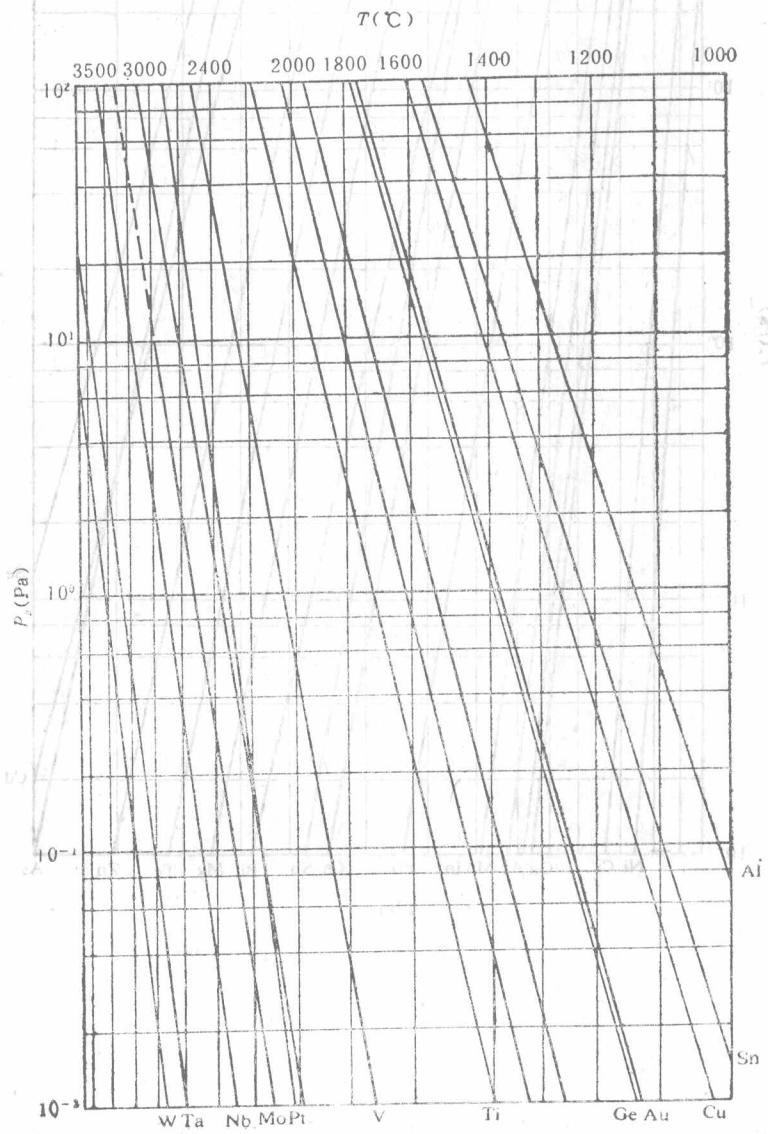
由式(1-4)和式(1-5), 经过微分, 即可得出蒸发速率随温度的变化关系:

$$\frac{dG_m}{G_{m_0}} = \left( -\frac{\Delta H_v}{RT} - \frac{1}{2} \right) \frac{dT}{T} \quad (1-6)$$

对于大多数材料， $\frac{\Delta H_v}{RT} \gg 1$ ；对于金属， $\frac{\Delta H_v}{RT}$  通常在20~30范围内。因此蒸发物温度的微小变化，都将引起蒸发速率很大的变化。可见在蒸发镀膜过程中，精确地控制蒸发物温度显得十分重要。

图1-2(a)、(b)、(c)分别给出了几种金属和无机化合物的饱和蒸汽压与温度的关系曲线。

实践上为了便于比较，常把材料的饱和蒸汽压达到1Pa时的温度，称为这种材料的蒸发温度。附录表1列出了一些元素的蒸发温度和有关蒸发镀膜的特性。



(a)

(d-1)

$$\frac{\partial \ln P_{\text{O}_2}}{\partial T} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}$$

故得式(8-1)。由上式可得  
 $\ln P_{\text{O}_2} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + C$   
 故得式(8-1)。

$T(\text{°C})$

1800 1400 1000 800 700 600 500 400 350 300 250 200

系表中所列之各元素之蒸气压与温度之关系，即得式(8-1)。

图8-1

图8-1为各元素之蒸气压与温度之关系图，即得式(8-1)。

$P_{\text{O}_2} (\text{Pa})$

10<sup>2</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>0</sup> 10<sup>-1</sup> 10<sup>-2</sup>

Se Cd As Zn Te Mg Bi Sb Ca Pb In Mn Ag Ga Cr Ni

10<sup>-2</sup> 10<sup>-1</sup> 10<sup>0</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>2</sup>

As Cd Se Zn Te Mg Bi Sb Ca Pb In Mn Ag Ga Cr Ni

(b)

(c)

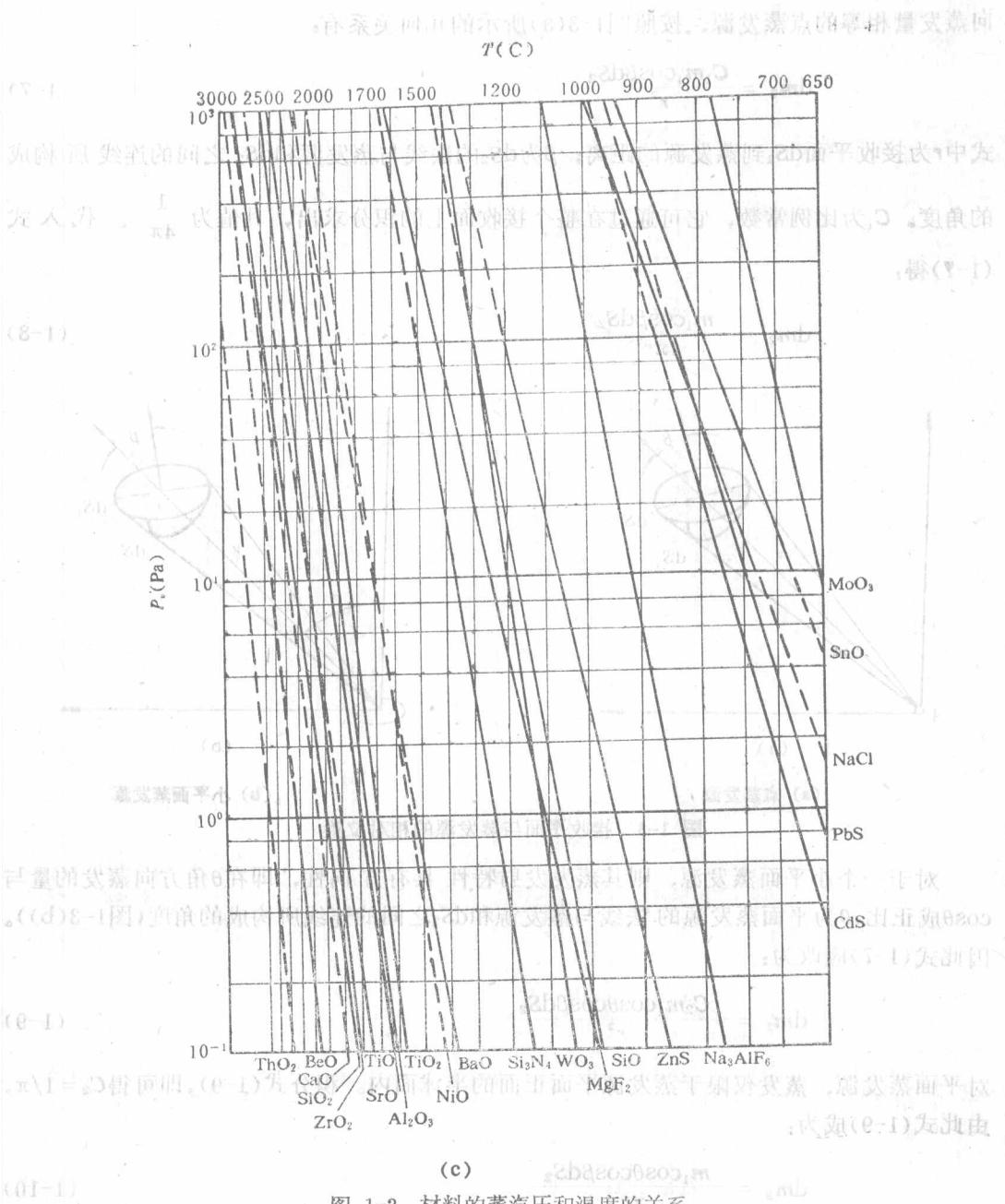


图 1-2 材料的蒸汽压和温度的关系

### 1-1-2 蒸发薄膜的厚度分布<sup>[5,6]</sup>

被镀膜工件上薄膜的厚度及其分布的均匀性，取决于蒸发源特性、工件和蒸发源的几何形状及它们之间的相对位置以及蒸发材料的蒸发量。

#### 一、理论分布

设蒸发材料的蒸发量为  $m_1$ ，蒸发到一小的接收平面  $dS_1$  上的量为  $dm_1$ 。对于向各个方

向蒸发量相等的点蒸发源，按照图1-3(a)所示的几何关系有：

$$dm_2 = \frac{C_1 m_1 \cos \beta dS_2}{r^2} \quad (1-7)$$

式中 $r$ 为接收平面 $dS_2$ 到蒸发源的距离； $\beta$ 为 $dS_2$ 的法线与蒸发源和 $dS_2$ 之间的连线所构成的角度。 $C_1$ 为比例常数，它可通过在整个接收面上的积分求出，其值为 $\frac{1}{4\pi}$ 。代入式(1-7)得：

$$dm_2 = \frac{m_1 \cos \beta dS_2}{4\pi r^2} \quad (1-8)$$

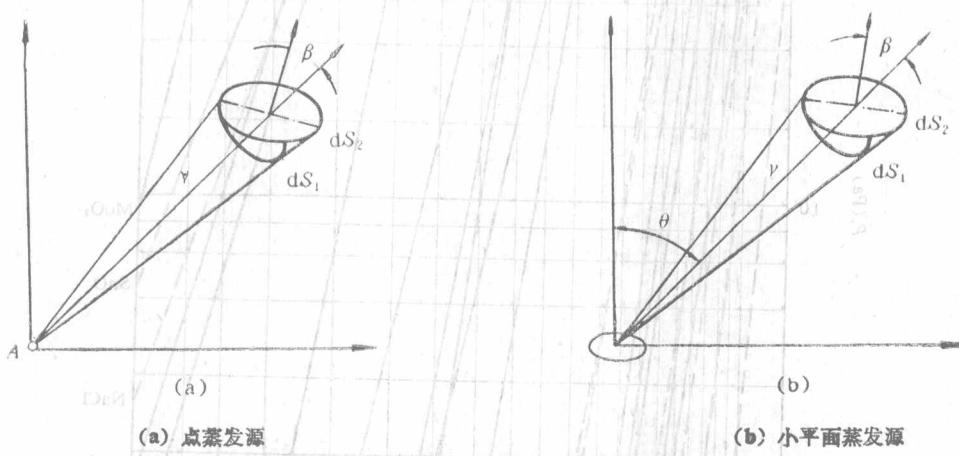


图 1-3 接收平面与蒸发源的相对位置

对于一个小平面蒸发源，则其蒸发发射特性具有方向性，即在 $\theta$ 角方向蒸发的量与 $\cos \theta$ 成正比， $\theta$ 为平面蒸发源的法线与蒸发源和 $dS_2$ 之间的连线所构成的角度(图1-3(b))。因此式(1-7)应改为：

$$dm_2 = \frac{C_2 m_1 \cos \theta \cos \beta dS_2}{r^2} \quad (1-9)$$

对平面蒸发源，蒸发仅限于蒸发源平面正面的半球面内。积分式(1-9)，即可得 $C_2 = 1/\pi$ ，由此式(1-9)成为：

$$dm_2 = \frac{m_1 \cos \theta \cos \beta dS_2}{\pi r^2} \quad (1-10)$$

假设沉积薄膜的密度为 $\rho$ ，则膜厚 $t$ 的表示式为：

$$\text{点蒸发源: } t = \frac{m_1 \cos \beta}{4\pi \rho r^2} \quad (1-11)$$

$$\text{小平面蒸发源: } t = \frac{m_1 \cos \theta \cos \beta}{\pi \rho r^2} \quad (1-12)$$

假设 $t_0$ 表示蒸发源法线方向上的膜厚，则垂直于法线的平面上膜厚分布 $t/t_0$ 如图1-4

所示。

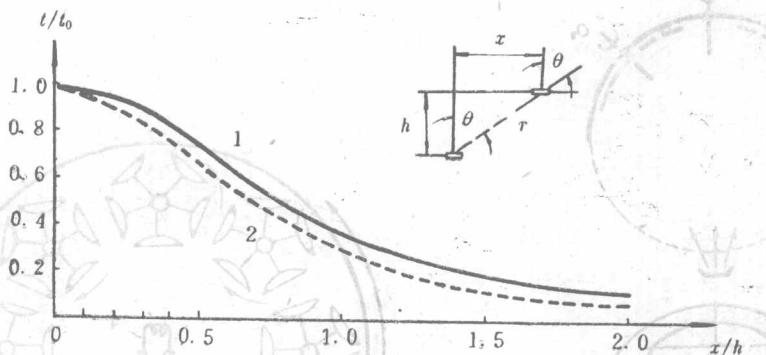


图 1-4 蒸发膜厚的分布

1—点源 2—面源

关于条状蒸发源、圆柱面蒸发源和环状蒸发源的厚度分布的理论公式可参考文献<sup>[7]</sup>。

## 二、获得均匀膜厚的方法

为了在被镀工件表面得到厚度均匀的薄膜，当蒸发源能视作为点蒸发源时，被镀膜的面必须安排在和蒸发源同心的球体面上。当蒸发源为单一的小平面蒸发源时，被镀膜的面与蒸发面应安排在同一球体表面上。

实践中，上述安排有时会有困难，因此更多地是采用旋转被镀工件的方法。

图1-5为“旋转载盘”装置示意图。图1-6为这种装置给出的膜厚分布曲线。

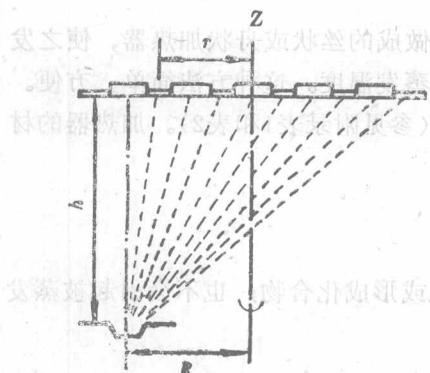


图1-5 旋转载盘装置示意图

Z—转轴,  $h$ —蒸发源与载盘之间的距

离,  $R$ —蒸发源与转轴之间的距离

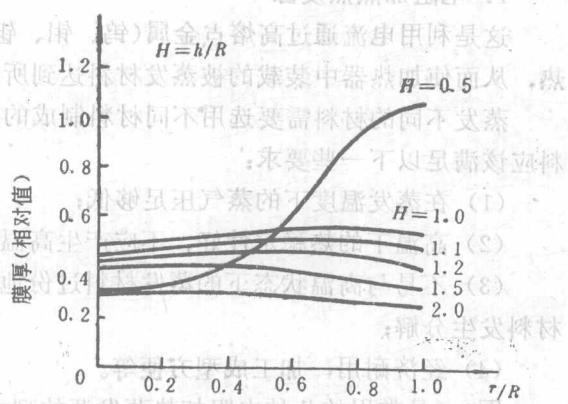


图 1-6 旋转载盘给出的膜厚分布曲线

图1-7为光学薄膜镀膜设备中的行星式载盘装置示意图。图1-8为大型真空镀膜设备中的行星式工件架示意图。由于被镀工件相对于蒸发源有公转与自转，使被镀表面的各个部份都有可能进入小入射角区域，减轻了阴影效应，因此膜厚分布更均匀。