



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

真空镀膜技术与设备

张以忱 主编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

真空镀膜技术与设备

张以忱 主编

北 京

冶金工业出版社

2014

内 容 提 要

本书系统阐述了各种真空镀膜技术的基本概念、工作原理和应用,真空镀膜机结构及蒸发源,磁控靶的设计计算,薄膜厚度的测量技术,薄膜与表面分析和检测技术;重点介绍了近年来出现的一些镀膜新方法与技术,以及真空镀膜机设计计算等方面的内容。

本书理论与实际应用结合,可作为真空技术与工程、薄膜与表面应用、材料工程、应用物理以及与真空镀膜技术相关专业的教材,也可供有关的技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

真空镀膜技术与设备/张以忱主编. —北京:冶金工业出版社, 2014. 7

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6638-1

I. ①真… II. ①张… III. ①真空技术—镀膜—高等学校—教材 IV. ①TN305.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 153244 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 宋 良 王雪涛 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 禹 蕊 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6638-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京印刷一厂印刷

2014 年 7 月第 1 版, 2014 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.5 印张; 394 千字; 249 页

40.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话:(010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

本书是高等学校相关专业规划教材,是在《真空镀膜技术》(冶金工业出版社,2009)和《真空镀膜设备》(冶金工业出版社,2009)两本专著的基础上,考虑到本学科的发展现状和工程实际,依据专业的教学要求和教材特点改编而成的。在编写过程中,总结了多年来的科研实践成果和教学经验,参阅了国内外的大量相关文献,参考并采用了国内外在薄膜制备设备与技术方面的成熟资料与经验。书中深入浅出地阐述了真空镀膜技术与设备的基础理论、各种薄膜制备技术、真空镀膜设备及工艺、真空镀膜机的设计方法与镀膜机各机构元件的设计计算,还详细介绍了薄膜沉积与薄膜厚度的监控与测量,以及表面与薄膜分析检测技术等方面的内容。为了便于学生理解和复习,在每章的前面给出学习要点,在每章的末尾给出本章应掌握的重点,每章还给出相应的思考题供学生练习。

参加本书编写工作的有张以忱(第2、6、7章),蔺增(第4章),岳向吉(第5、8章),孙少妮(第1、9章),杜广煜(第3章),全书由张以忱统稿,巴德纯教授审核。

本书的编写和出版工作,得到了东北大学真空与流体工程研究所各位老师及有关单位和专家们的大力支持,得到了东北大学教材出版基金的资助,在此深致谢意。

由于作者的水平有限,书中不足之处,诚请读者批评指正。

编 者

2014年3月

目 录

1 真空蒸发镀膜	1
1.1 概述	1
1.2 真空蒸发镀膜基础理论	1
1.2.1 真空蒸发镀膜的物理过程	1
1.2.2 蒸发镀膜的真空条件	2
1.2.3 真空镀膜的蒸发条件	3
1.2.4 膜材的蒸发速率	7
1.2.5 残余气体对膜层的影响	8
1.2.6 蒸镀粒子在基片上的沉积	9
1.3 蒸发源	10
1.3.1 电阻加热式蒸发源	10
1.3.2 电子束加热蒸发源	13
1.3.3 感应加热式蒸发源	16
1.3.4 空心热阴极电子束蒸发源	17
1.3.5 激光加热蒸发源	18
1.3.6 电弧加热蒸发源	19
本章小结	19
思考题	19
2 真空溅射镀膜	20
2.1 溅射镀膜原理	20
2.2 溅射与沉积成膜	21
2.2.1 放电溅射模式	21
2.2.2 溅射原子的能量与角分布	23
2.2.3 溅射产额与溅射速率	23
2.2.4 薄膜沉积	27
2.2.5 沉积速率	28
2.3 溅射镀膜方法	31
2.4 直流二级溅射	32
2.5 磁控溅射	33
2.5.1 磁控溅射工作原理	34
2.5.2 磁场在磁控溅射中的作用	35

2.5.3 磁控溅射镀膜的特点	36
2.5.4 平面磁控溅射靶	36
2.5.5 圆柱形磁控溅射靶	40
2.5.6 传统平面磁控溅射靶存在的问题	43
2.6 射频(RF)溅射	44
2.7 非平衡磁控溅射	45
2.7.1 非平衡磁控溅射原理	45
2.7.2 非平衡磁控溅射与平衡磁控溅射比较	46
2.8 反应磁控溅射	48
2.8.1 反应溅射的机理	49
2.8.2 反应溅射的特性	49
2.9 中频交流反应磁控溅射	50
2.9.1 中频交流磁控溅射原理	50
2.9.2 中频双靶反应溅射的特点	52
2.10 非对称脉冲溅射	53
2.11 离子束溅射	54
本章小结	55
思考题	56
3 真空离子镀膜	57
3.1 离子镀的类型	57
3.2 真空离子镀原理及成膜条件	58
3.2.1 离子镀原理	58
3.2.2 离子镀的成膜条件	59
3.3 等离子体在离子镀膜过程中的作用	60
3.3.1 离子镀过程中的离子轰击效应	60
3.3.2 离子轰击对膜/基界面的影响	61
3.4 离子镀中基片负偏压的影响	61
3.5 离子镀的离化率	61
3.6 离子镀膜工艺及其参数选择	62
3.6.1 镀膜室的气体压力	62
3.6.2 反应气体的分压	62
3.6.3 蒸发源功率	63
3.6.4 蒸发速率	63
3.6.5 蒸发源和基片间的距离	63
3.6.6 基片的负偏压	63
3.6.7 基体温度	64
3.7 离子镀的特点及应用	64
3.7.1 离子镀的特点	64

3.7.2 离子镀技术的应用	64
3.8 直流二极型离子镀装置	65
3.9 射频放电离子镀装置	67
3.10 空心阴极离子镀	68
3.10.1 空心阴极离子镀工作原理及设备	68
3.10.2 HCD 枪结构及工作特性	69
3.10.3 HCD 离子镀的特点	70
3.11 真空阴极电弧离子镀	70
3.11.1 概述	70
3.11.2 真空阴极电弧离子镀工作原理	71
3.11.3 真空阴极弧光放电特性	71
3.11.4 电弧离子镀工作过程	72
3.11.5 阴极电弧蒸发源	73
3.11.6 真空阴极电弧离子镀设备中的其他装置	76
3.11.7 真空电弧离子镀中的大颗粒抑制与消除	78
3.12 磁控溅射离子镀	80
3.12.1 磁控溅射离子镀的工作原理	80
3.12.2 磁控溅射偏置基片的伏安特性	81
3.12.3 提高偏流密度的方法	81
本章小结	83
思考题	83
4 真空等离子增强化学气相沉积技术	84
4.1 概述	84
4.1.1 CVD 技术的基本原理	84
4.1.2 CVD 技术的类型、应用及特点	86
4.2 等离子体增强 CVD (PECVD) 技术	87
4.2.1 PECVD 技术原理与特征	87
4.2.2 PECVD 技术的特点	90
4.2.3 PECVD 技术的应用	91
4.3 直流等离子体化学气相沉积	92
4.4 射频等离子体化学气相沉积	94
4.4.1 RF-PECVD 装置分类	95
4.4.2 电容耦合 RF-PECVD 装置	95
4.4.3 电感耦合 RF-PECVD 装置	98
4.5 微波等离子体 CVD 沉积 (MPCVD)	100
4.5.1 微波等离子体 CVD 装置	100
4.5.2 微波等离子体 CVD 的应用	103
4.6 激光化学气相沉积 (LCVD)	104

4.6.1	LCVD 基本原理	104
4.6.2	LCVD 沉积设备	106
4.6.3	LCVD 的应用	108
4.7	金属有机化合物 CVD 沉积 (MOCVD)	109
4.7.1	MOCVD 沉积设备	109
4.7.2	MO 源	112
4.7.3	MOCVD 沉积的特点	113
4.7.4	MOCVD 的应用	114
	本章小结	114
	思考题	115
5	离子注入与离子辅助沉积技术	116
5.1	离子注入概述	116
5.2	离子注入设备	117
5.3	强束流离子源	119
5.3.1	强束流离子源的分类	119
5.3.2	强束流离子源主要设计参数	120
5.3.3	双等离子体离子源	121
5.3.4	潘宁离子源	122
5.3.5	高频放电离子源	124
5.3.6	金属蒸气真空弧放电离子源 (MEVVA 离子源)	125
5.4	离子注入表面改性机理	125
5.4.1	离子注入提高材料表面硬度、耐磨性和疲劳强度的机理	125
5.4.2	离子注入改善材料疲劳性能的机理	126
5.4.3	离子注入提高材料表面耐腐蚀性能的机理	126
5.4.4	离子注入提高材料抗氧化性能的机理	126
5.5	离子注入技术的特点	127
5.6	离子束辅助沉积技术	128
5.6.1	概述	128
5.6.2	离子束沉积技术机理	129
5.6.3	离子束辅助沉积方式	130
5.6.4	离子束辅助沉积装置	132
5.6.5	离子束辅助沉积离子源	134
	本章小结	137
	思考题	137
6	真空镀膜机结构设计	138
6.1	真空镀膜机设计概述	138
6.2	真空镀膜室设计	138

6.2.1	基本设计原则	138
6.2.2	镀膜室的材料选择与焊接要求	139
6.2.3	镀膜室壁厚的设计概述	140
6.2.4	圆筒形镀膜室壳体的设计计算	141
6.2.5	圆锥形镀膜室壳体的设计	147
6.2.6	盒形镀膜室壳体设计	148
6.2.7	真空镀膜室的压力试验	150
6.2.8	真空镀膜室门的设计	151
6.2.9	镀膜室的冷却结构设计	152
6.3	镀膜室升降机构的设计	153
6.3.1	机械提升机构	153
6.3.2	液压提升机构	155
6.3.3	气动液压结合的提升机构	155
6.3.4	真空镀膜室的复位	156
6.4	镀膜室工件架的设计	156
6.4.1	常用工件架的结构形式	157
6.4.2	工件架的转速	160
6.5	真空镀膜机的加热与测温装置	160
6.5.1	加热方式及其装置	160
6.5.2	测温方式与装置	162
6.5.3	真空室内引线设计	164
6.6	真空镀膜机的挡板机构	164
6.7	真空镀膜机抽气系统的设计	165
6.7.1	真空镀膜设备对抽气系统的要求	165
6.7.2	镀膜机抽气系统的放气量计算	166
6.7.3	真空泵的选择	167
本章小结		170
思考题		170
7	镀膜源的设计计算	171
7.1	蒸发源的设计计算	171
7.1.1	电阻加热式蒸发源的热计算	171
7.1.2	e 型枪蒸发源的设计计算	172
7.1.3	感应加热式蒸发源的结构设计	176
7.1.4	蒸发源的蒸发特性及膜厚分布	179
7.2	磁控溅射靶的设计	188
7.2.1	靶磁场的设计原则	188
7.2.2	磁控溅射靶设计方法	189
7.2.3	靶磁场的设计计算	191

7.2.4 靶永磁体的设计	202
7.2.5 靶水冷系统的设计计算	203
7.2.6 靶材的设计选择	205
本章小结	207
思考题	207
8 薄膜厚度的测量与监控	208
8.1 光学测量方法	208
8.1.1 光学干涉法	208
8.1.2 椭偏仪法	209
8.1.3 极值法	210
8.1.4 波长调制法(振动狭缝法)	211
8.1.5 原子吸收光谱法	211
8.2 机械测量方法	212
8.2.1 轮廓仪法	212
8.2.2 显微镜观察断口	213
8.2.3 称重法测量薄膜的厚度	214
8.3 电学测量方法	214
8.3.1 石英晶体振荡法	214
8.3.2 电离式监控计法	215
8.3.3 面电阻法	216
本章小结	218
思考题	218
9 表面与薄膜分析检测技术	219
9.1 概述	219
9.2 表面与薄膜分析方法分类	221
9.2.1 表面形貌分析	221
9.2.2 表面成分分析	222
9.2.3 表面结构分析	223
9.2.4 表面电子态分析	223
9.2.5 表面原子态分析	223
9.3 表面与薄膜的力学性能表征	224
9.3.1 硬度和弹性模量测试	224
9.3.2 薄膜与基体的结合力测试	225
9.3.3 表面与薄膜的摩擦系数及耐磨性检测	227
9.4 表面与薄膜的组织形貌及晶体结构分析	228
9.4.1 光学显微分析	229
9.4.2 扫描电子显微分析	229

9.4.3 透射电子显微分析	231
9.4.4 扫描探针显微分析	233
9.4.5 X 射线衍射分析	237
9.4.6 低能电子衍射与反射式高能电子衍射	238
9.4.7 激光拉曼光谱分析	239
9.5 表面与薄膜的成分表征方法	240
9.5.1 X 射线能量色散谱和 X 射线波长色散谱	241
9.5.2 俄歇电子能谱	242
9.5.3 X 射线光电子能谱	243
本章小结	245
思考题	246
参考文献	247

1 真空蒸发镀膜

本章学习要点:

了解真空蒸发镀膜的基本概念和镀膜工艺必须具备的基本条件（真空条件和蒸发条件）；掌握不同真空蒸发镀膜技术的工作原理、特点和应用；掌握饱和蒸气压和分子平均自由程概念；了解各种蒸发镀膜的工艺过程，各种蒸发源的结构原理和应用，真空蒸发镀膜技术的发展态势。

1.1 概 述

真空蒸发镀膜是在真空环境下，用蒸发器加热膜材使之气化，膜材蒸发的粒子流直接射向基片并在基片上沉积，形成固态薄膜的技术。真空蒸镀是 PVD 技术中发展最早，应用较为广泛的镀膜技术，尽管后来发展起来的溅射镀和离子镀在许多方面要比真空蒸镀优越，但真空蒸发镀膜技术仍有许多优点，如设备与工艺相对比较简单，即可沉积非常纯净的膜层，又可制备具有特定结构和性质的膜层等，所以仍然是当今应用的重要真空镀膜技术。近年来由于电子轰击蒸发、高频感应蒸发以及激光蒸发等技术在真空蒸发镀膜技术中的广泛应用，使这一技术更趋完善。

1.2 真空蒸发镀膜基础理论

1.2.1 真空蒸发镀膜的物理过程

将膜材置于图 1-1 所示的真空室内的蒸发源中，在高真空条件下，通过蒸发源将膜材加热并蒸发，当蒸气分子的平均自由程远大于真空室的线性尺寸以后，膜材蒸气的原子和分子从蒸发源表面逸出后，很少受到其他分子或原子的冲击与阻碍，可直接到达被镀的基片表面上，由于基片温度较低，膜材分子凝结其上而成膜。为了提高蒸发分子与基片的附着力，有必要对基片进行适当的加热或离子清洗使其活化。

真空蒸发镀膜从物料蒸发输运到沉积成膜，经历的物理过程为：

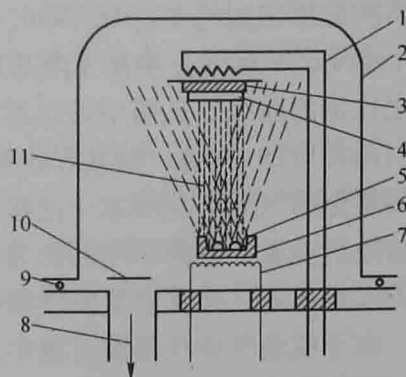


图 1-1 真空蒸发镀膜原理图

- 1—基片加热器；2—真空室；3—基片架；
4—基片；5—膜材；6—蒸发舟；
7—蒸发热源；8—排气口；9—密封圈；
10—挡板；11—膜材蒸气

(1) 采用各种能源方式转换成热能, 加热膜材使之蒸发或升华, 成为具有一定能量 ($0.1 \sim 0.3 \text{ eV}$) 的气态粒子 (原子、分子或原子团)。

(2) 膜材蒸发的气态粒子离开蒸发源后具有一定的运动速度, 以基本上无碰撞的直线飞行输运到基片表面。

(3) 到达基片表面的气态粒子凝聚形核后生长成固相薄膜。

(4) 组成薄膜的原子重组排列或产生化学键合。

为使蒸发镀膜顺利进行, 应具备如下两个条件: 蒸发过程中的真空条件和镀膜过程中的蒸发条件。

1.2.2 蒸发镀膜的真空条件

在蒸发镀膜过程中, 从膜材表面蒸发的粒子以一定的速度在空间沿直线运动, 直到与其他粒子碰撞为止。在真空室内, 当气相中的粒子浓度和残余气体的压力足够低时, 这些粒子从蒸发源到基片之间可以保持直线飞行, 否则, 就会产生碰撞而改变运动方向。为此, 增加残余气体的平均自由程, 借以减少其与蒸气分子的碰撞几率, 把真空室内抽成高真空是必要的。当真空容器内蒸气分子的平均自由程大于蒸发源与基片的距离 (以下称蒸距) 时, 就会获得充分的真空条件。

设蒸距 (蒸发源与基片的距离) 为 L , 并把 L 看成是蒸气分子已知的实际行程, λ 为气体分子的平均自由程, 设从蒸发源蒸发出来的蒸气分子数为 N_0 , 在相距为 L 的蒸发源与基片之间发生碰撞而散射的蒸气分子数为 N_1 , 而且假设蒸发粒子主要与残余气体的原子或分子碰撞而散射, 则有

$$\frac{N_1}{N_0} = 1 - \exp\left(-\frac{L}{\lambda}\right) \quad (1-1)$$

在室温 (25°C) 和气体压力为 p (Pa) 的条件下, 残余气体分子的平均自由程 λ (cm) 为

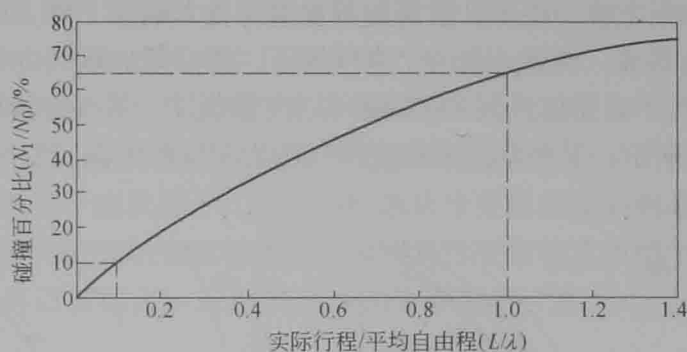
$$\lambda = \frac{6.65 \times 10^{-1}}{p} \quad (1-2)$$

由上式计算可知, 在室温下, $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ 时, $\lambda = 66.5 \text{ cm}$, 即一个分子在与其他分子发生两次碰撞之间约飞行 66.5 cm 。

图 1-2 是蒸气分子在飞向基片途中发生碰撞的比例与气体分子的实际路程对平均自由程之比值的曲线。从图中可以看出, 当 $\lambda = L$ 时, 有 63% 的蒸发分子会发生碰撞。如果平均自由程增加 10 倍, 则散射的粒子数减少到 9%, 因此, 平均自由程必须远远大于蒸距, 才能避免蒸气分子在向基片迁移过程中与残余气体分子发生碰撞, 从而有效地减少蒸发粒子的散射现象。目前常用的蒸发镀膜机的蒸距均不大于 50 cm , 因此, 如果要防止蒸发粒子的大量散射, 在真空蒸发镀膜设备中, 真空镀膜室的起始真空度必须高于 10^{-2} Pa 。

由于残余气体在蒸镀过程中对膜层的影响很大, 因此分析真空室内残余气体的来源, 借以消除残余气体对薄膜质量的影响是重要的。

真空室中残余气体分子的来源主要是真空镀膜室表面上的解吸放气、蒸发源释放的气体、抽气系统的返流以及设备的漏气等。若镀膜设备的结构设计良好, 则真空抽气系统的返流及设备的漏气并不会对镀膜工艺造成严重的影响。表 1-1 给出了真空镀膜室壁上单分

图 1-2 $N_1/N_0 \sim L/\lambda$ 关系曲线

子层所吸附的分子数 N_s 与气相中分子数 N 的比值近似值。通常在常用的高真空系统中，其内表面上所吸附的单层分子数，远远超过气相中的分子数。因此，除了蒸发源在蒸镀过程中所释放的气体外，在密封和抽气系统性能均良好和清洁的真空系统中，若气压处于 10^{-4} Pa 时，从真空室壁表面上解吸出来的气体分子就是真空系统内的主要气体来源。

表 1-1 高真空下室壁单分子层所吸附的分子数与气相分子数之比近似值

气体压力/Pa	$N_s/N = n_s \cdot A / (n \cdot V)$
10^3	$2.0 \times 10^{-5} A/V$
10^2	$1.5 \times 10^{-2} A/V$
1	$1.5 A/V$
10^{-4}	$1.5 \times 10^4 A/V$

注： A —镀膜室的内表面积， cm^2 ； V —镀膜室的容积， cm^3 ； n_s —单分子层内吸附分子数，个/ cm^2 ； n —气相分子数，个/ cm^3 。

残余气体分子撞击着真空室内的所有表面，包括正在生长着的膜层表面。在室温和 10^{-4} Pa 压力下的空气环境中，形成单一分子层吸附所需的时间只有 2.2s。可见，在蒸发镀膜过程中，如果要获得高纯度的膜层，必须使膜材原子或分子到达基片上的速率大于残余气体到达基片上的速率，只有这样才能制备出纯度好的膜层。这一点对于活性金属基片更为重要，因为这些金属的清洁表面的黏着系数均接近于 1。

在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa 压力下蒸发时，膜材蒸气分子与残余气体分子到达基片上的数量大致相等，这必将影响制备的膜层质量。因此需要合理设计镀膜设备的抽气系统，保证膜材蒸气分子到达基片表面的速率高于残余气体分子到达的速率，以减少残余气体分子对膜层的撞击和污染，提高膜层的纯度。

此外，在 10^{-4} Pa 时真空室内残余气体的主要组分为水蒸气（约占 90% 以上），水气与金属膜层或蒸发源均会发生化学反应，生成氧化物而释放出氢气。因此，为了减少残余气体中的水分，可以提高真空室内的温度，使水分解，也是提高膜层质量的一种有效办法。

还应注意蒸发源在高温下的放气。可先用挡板挡住基片，然后对膜材加热去气，在正式镀膜开始时再移开挡板。如此可有效提高膜层的质量。

1.2.3 真空镀膜的蒸发条件

1.2.3.1 真空条件下物质的蒸发特点

膜材加热到一定温度时就会发生气化现象，即由固相或液相进入到气相。在真空条件

下物质的蒸发比在常压下容易得多,所需的蒸发温度也大幅度下降,因此熔化蒸发过程缩短,蒸发效率明显地提高。例如,在一个大气压下,铝必须加热到 2400°C 才能蒸发,但是在 10^{-3}Pa 的真空条件下只要加热到 847°C 就可以大量蒸发。某些金属材料的蒸气压与温度的关系曲线如图 1-3 所示,某些常用材料在蒸气压为 1Pa 时的蒸发温度见表 1-2。

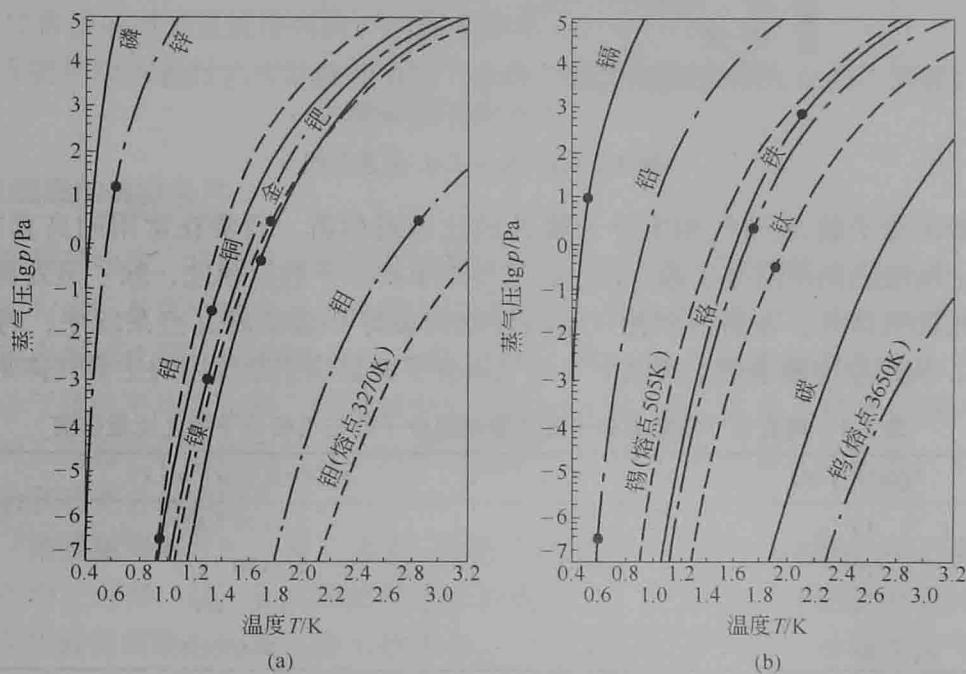


图 1-3 某些常用膜材蒸气压与温度的关系曲线

表 1-2 常用膜材的熔化与蒸发温度 (蒸气压 1Pa)

材料	熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	蒸发温度/ $^{\circ}\text{C}$	材料	熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	蒸发温度/ $^{\circ}\text{C}$	材料	熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	蒸发温度/ $^{\circ}\text{C}$
铝	660	1272	钛	1667	1737	锌	420	408
铁	1535	1477	钨	3373	3227	镍	1452	1527
金	1063	1397	铜	1084	1084	钡	1550	1462
铟	157	957	锡	232	1189	Al_2O_3	2050	1781
镉	321	271	银	961	1027	SiO_2	1710	1760
硅	1410	1343	铬	1900	1397	B_2O_3	450	1187

从表中数据可以看出,某些材料如铁、镉、硅、钨、铬、锌等可从固态直接升华到气态,而大多数材料则是先熔化,然后从液相中蒸发。一般来说,金属及其热稳定化合物在真空中只要加热到高于其饱和蒸气压 1Pa 以上时,均能迅速蒸发,而且除了锡以分子形式蒸发外,其他金属均以单原子形式蒸发进入气相。

1.2.3.2 蒸发热力学

液相或固相的膜材原子或分子要从其表面逃逸出来,必须获得足够的热能,有足够大的热运动;当其垂直表面的速度分量的动能足以克服原子或分子间相互吸引的能量时,才可能逸出表面,完成蒸发或升华。在蒸发过程中,膜材气化的量(表现为膜材上方的蒸气

压)与膜材受热(温升)有密切关系。加热温度越高,分子动能越大,蒸发或升华的粒子量就越多。蒸发过程不断地消耗膜材的内能,要维持蒸发,就要不断地补给膜材热能。蒸发过程中膜材的蒸发速率及其影响因素等与其饱和蒸气压密切相关。

在一定温度下,真空室中蒸发材料的蒸气在固相或液相分子平衡状态下所呈现的压力为饱和蒸气压。在饱和平衡状态下,分子不断地从冷凝液相或固相表面蒸发,同时有相同数量的分子与冷凝液相或固相表面相碰撞而返回到冷凝液相或固相中。

饱和蒸气压 p_v 可以按照克拉珀龙-克劳修斯方程进行计算:

$$\frac{dp_v}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_L)} \quad (1-3)$$

式中, ΔH_v 为摩尔气化热; V_g 、 V_L 为气相和液相的摩尔体积; T 为绝对温度。

因为 $V_g \gg V_L$, 则 $V_g - V_L \approx V_g$, 在低气压下符合理想气体定律, 有

$$\frac{pV}{T} = R$$

式中, R 为气体常数, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

据此, 令 $V_g = RT/p_v$, 代入式 (1-3), 则有

$$\frac{dp_v}{p_v} = \frac{\Delta H_v}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (1-4)$$

通常材料的气化热 ΔH_v 随温度微变, 几种常用金属气化热与温度的关系式见表 1-3。

表 1-3 几种常用金属膜材气化热与温度的关系式

材 料	气化热 $\Delta H_v / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Al	$(67580 - 0.20T - 1.61 \times 10^{-3} T^2) \times 4.1868$
Cr	$(89400 + 0.20T - 1.48 \times 10^{-3} T^2) \times 4.1868$
Cu	$(80070 - 2.537T) \times 4.1868$
Au	$(88280 - 2.007T) \times 4.1868$
Ni	$(95820 - 2.847T) \times 4.1868$
W	$(202900 - 0.68T - 0.33 \times 10^{-3} T^2) \times 4.1868$

注: Cr 从固态直接升华到气态。

由于在 T 为 $10 \sim 10^3 \text{ K}$ 范围内, 蒸发热 ΔH_v 是温度的缓变函数, 可近似地把 ΔH_v 看作常数, 于是对式 (1-4) 积分得

$$\ln p_v = \frac{\Delta S_v}{R} - \frac{\Delta H_v}{RT} \quad (1-5)$$

式中, ΔS_v 为摩尔蒸发熵。在热平衡条件下, 可近似为常数。

令 $A = \Delta S_v / (2.302R)$, $B = \Delta H_v / (2.302R)$, 则式 (1-5) 近似为

$$\log p_v = A - \frac{B}{T} \quad (1-6)$$

式 (1-6) 比较精确地表示了大多数物质在蒸气压小于 10^2 Pa 的压力范围内蒸气压与

温度的关系。表 1-4 给出了一些金属材料的 A 、 B 常数值。

表 1-4 一些金属膜材的 A 、 B 常数值

材料	A	B	材料	A	B	材料	A	B
Li	10.12	8.07×10^3	Sr	9.84	7.83×10^3	Si	11.84	2.13×10^4
Na	9.84	5.49×10^3	Ba	9.82	8.76×10^3	Ti	11.62	2.32×10^4
K	9.40	4.48×10^3	Zn	10.76	6.54×10^3	Zr	11.46	3.03×10^4
Cs	9.04	3.80×10^3	Cd	10.68	5.72×10^3	Th	11.64	2.84×10^4
Cu	11.08	16.98×10^3	B	12.20	2.962×10^4	Ge	10.84	1.803×10^4
Ag	10.98	14.27×10^3	Al	10.92	1.594×10^4	Sn	10.00	1.487×10^4
Au	11.02	15.78×10^3	La	10.72	2.058×10^4	Pb	9.90	9.71×10^4
Be	11.14	16.47×10^3	Ga	10.54	1.384×10^4	Sb	10.28	8.63×10^3
Mg	10.76	7.65×10^3	In	10.36	1.248×10^4	Bi	10.30	9.53×10^3
Ca	10.34	8.94×10^3	C	14.86	4.0×10^4	Cr	12.06	2.0×10^4
Mo	10.76	3.085×10^4	Co	11.82	2.111×10^4	Os	12.72	3.7×10^4
W	11.52	4.068×10^4	Ni	11.88	2.096×10^4	Ir	12.20	3.123×10^4
U	10.72	2.33×10^4	Ru	12.62	3.38×10^4	Pt	11.66	2.728×10^4
Mn	11.26	1.274×10^4	Rh	12.06	2.772×10^4	V	12.20	2.57×10^4
Fe	11.56	1.997×10^4	Pd	10.90	1.970×10^4	Ta	12.16	4.021×10^4

1.2.3.3 合金与化合物的蒸发

由两种或两种以上组元所组成的合金，在蒸发时遵循拉乌尔定律。

拉乌尔 (Raoult) 定律：在合金溶液中，合金中各组分的平衡蒸气压 p_i 与其摩尔分数 x_i 成正比，其比例常数就是同温度下该组元单独存在时的平衡蒸气压 p_i^0 ，即

$$p_i = x_i p_i^0 \quad (1-7)$$

当在溶液的全部浓度范围内都是理想溶液时，按分压定律得到总的蒸气压

$$p = \sum_i x_i p_i^0 \quad (1-8)$$

实际合金溶液是非理想溶液，需要将式 (1-8) 修正为

$$p_i = \gamma_i x_i p_i^0 \quad (1-9)$$

式中， γ_i 是活度系数。

对于二元合金 AB 蒸发时的 A 和 B 组元的蒸发速率比值

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{\gamma_A x_A p_A^0}{\gamma_B x_B p_B^0} \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1-10)$$

在二元合金的蒸发过程中，随着蒸发的进行，溶池内比较容易挥发的组分（即在同样温度下蒸气压较高的组元）逐渐减少，溶池中 A、B 成分随时间发生变化，膜层的成分也呈连续变化，但是沉积物的组分与溶池中的合金组分是不一致的。为了得到成分精确的合金薄膜，需要采用一些特殊的蒸镀方法。

大多数化合物在热蒸发时会全部或部分分解，所以简单的蒸镀技术很难用化合物膜材