

# 对于蒸镀薄膜柱状结构的讨论

王学仁

## 一、微柱状结构是蒸镀膜的普遍现象

自从英国学者Pearson<sup>[1]</sup>通过对蒸镀薄膜横断面的显微观察提出多层膜的微柱状结构以来,对于光学薄膜微观结构及其有关特性进行了广泛的研究,现在人们已经非常清楚,蒸镀的光学薄膜几乎都是柱状结构。

近数年来,若干学者对非晶态磁性材料Gd-Co型薄膜的取向微观结构及其形成过程进行了详细、深入的观察,他们得到大致相符的结论,在真空中蒸发淀积于未加热垫板上的Gd-Co等薄膜都具有取向的微柱状结构<sup>[2]</sup>。

## 二、蒸镀膜微柱状结构形成机理

有一种理论认为,柱状结构形成的重要原因是凝聚原子或分子的有限迁移率和已淀积的原子或分子对未镀部分所造成的阴影。

Henderson等<sup>[3]</sup>考虑了一个用计算机进行模拟的模型,假定球状原子或分子随机地到达表面,它们或者粘附在所到达的位置上,这实际上对应着零迁移率,或者它们可滚动到由三个支点支持的最小能量的位置上,这对应着非常有限的迁移率。Dirks等<sup>[4]</sup>把这个模型限制在二维的情况。

这种理论有成功的方面,能够说明蒸镀膜中的多孔结构。这种理论也有不足之处,模拟得出的气孔尺寸要比实际用电子显微镜观测到的结果小得多,此外,诸如不同模料种类,基片是否加热,真空度变化等因素对柱状结构的影响尚得不到比较圆满的解释。

本文对上述柱状结构的形成机理提出补充,认为应当充分考虑真空室内残留气体对形成柱状结构的影响。

## 三、真空室内残留气体在固体表面上的吸附

文献<sup>[5]</sup>提出,在常用尺寸的真空系统中,当气压为 $10^{-6}$ Torr时,其内表面上单层内吸附分子数大大超过气相分子数。在高真空度情况下,被解吸的吸附分子是主要的气体来源。残留气体成分有氢、水汽、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和碳氢化合物,在大多数系统中,水汽是残留气体中的主要成分。这表明基片表面上所吸附的残留气体密度比按真空度计算出来的平均密度高得多,基片表面上所吸附的残留气体以及蒸镀过程中薄膜所吸收的气体主要成分

是水汽。

在一般蒸镀的真空度条件下，基片表面可能吸附多层气体分子。第一层比较特殊，气体分子与固体表面分子之间的作用力可能是键力，对应于化学吸附；也可能是范德瓦尔斯力，对应于物理吸附。第一层被吸附的气体分子还可以再吸附气体分子，于是发生第二层、第三层……，即，多分子层吸附。

单位面积上的吸附是与真空度、温度有关，一般来说，真空度和温度越高，吸附是越小。图1所示为水汽在硼硅玻璃上不同气压与温度情况下的吸附。

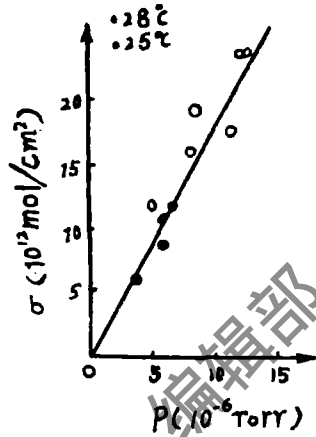


图1

#### 四、残留气体对膜层开始形成的影响

只有那些动能足够高的膜料分子(或原子)才能与基片表面分子(或原子)相结合，这些膜料分子把一部分能量作为激活能传给基片表面上吸附的气体分子，使气体分子脱附或移动，移动比脱附需要的能量较少。蒸发膜料分子可能沉积的几率在膜层开始形成阶段比膜层

长大阶段小得多。有人用石英晶体监控器对同时蒸发在两种不同情况的基片上的ZnS膜层作了实验比较，一个基片上面有一定数量的膜层，而另一个是未镀膜的裸露基片。实验证明，蒸发源打开后，膜层立刻在已有膜层的基片上生长，但裸露基片上通过了一定时间后才记录到膜层的沉积，在两者速率相等以前，其厚度差可达几十毫微米。

晶核在基片上随机分布，随后入射的膜料分子使晶核长大，好象海中岛一样。若干长大晶核连接起来，形成柱状膜料实体的“根基”。在晶核长大、连接的过程中，基片表面上吸附的气体分子移动、浓缩在若干微小范围内，由于气体分子密度越来越高，蒸发的膜料分子就越不容易与它们所覆盖的基片表面分子相结合。这些微小区域将成为柱状空隙的“根基”。

膜料种类不同，蒸发膜料分子平均动能不同，膜料分子与基片表面分子的作用力不同，这就决定蒸发膜料分子可能沉积的几率不等，基片表面吸附气体分子最后收缩区域的总面积不等，微小区域等效半径的分布情况不同。

如果加热基片，基片表面的吸附量减小，这样基片表面吸附气体分子收缩区域的总面积减小，有可能得到高聚集密度的膜层。

采用离子轰击等工艺方法，可以大大减小基片表面的吸附量，从而得到比较致密的膜层。

表1给出了不同工艺条件下几种膜料所形成的膜层由于水吸附引起光谱漂移量<sup>[7]</sup>，光谱漂移量是膜层聚集密度的反映，光谱漂移量越小则说明聚集密度越高。

#### 五、残留气体对膜层长大的影响

Ogura等<sup>[8]</sup>对薄膜吸附潮气做了深入研究，并建立了吸附与气孔大小分布之间的关系。几乎所有薄膜气孔等效半径都在20~100 Å之间。微气孔半径小于13 Å。ZnS有少量小于

10 Å 的微气孔, 这些气孔在真空室中大部分已被水填充。MgF<sub>2</sub> 的多数气孔半径为 21~30 Å, 这些气孔恰好对应于 P/P<sub>0</sub> ≈ 0.6 左右 (P<sub>0</sub> 是水汽饱和气压), 所以吸水主要发生在暴露于空气以后, 但是它也有不少微气孔, 所以在真空室中通常就有一部分被水填充。

半径小于 13 Å 的微气孔, 当它们被水填充后, 就很难除去, 所以它们是不可逆水吸附的主要部分。半径大于 200 Å 的气孔在薄膜中已少得足以忽略。而半径在 700 Å 以上的针孔,

由于对应的 P/P<sub>0</sub> = 0.995, 故只能在饱和水汽中才能产生凝聚, 在通常的使用环境中, 它不会有毛细凝聚, 但是它可以作为水汽渗透孔存在。

通过对已生成薄膜气孔尺寸及吸潮情况的研究, 我们可以推测出残留气体对膜层长大的影响。

膜料分子入射、迁移以及基片表面上吸附残留气体的分布都是服从统计规律的, 因此在基片表面上形成的空隙区域形状和大小是无规则的<sup>[5]</sup>。随着膜层的逐渐沉积, 膜层中的微小空隙象毛细管一样, 把真空室中的残留水汽吸收进来, 蒸发的膜料分子不可能沉积在充满水的毛细管内。半径较大的气孔壁上吸附单层水汽是化学吸附或物理吸附, 不过, 这种物理吸附水汽的脱附要比凝聚水汽的解凝不容易, 因此这层水汽构成不可逆吸附潮气。在单层水汽外面还可能吸附水汽, 此外, 有一部分水汽在气孔中自己运动, 沿各方向与孔壁发生碰撞, 碰撞后有可能被反射, 也有可能被吸附, 当达到动平衡时, 单位时间内吸附的气体分子数等于脱附的分子数。这些处于运动状态的水汽分子对飞进气孔来的膜料分子发生作用, 大大减小飞来膜料分子沉积的可能性。同时, 处于运动状态水汽分子对孔壁的不断碰撞限制了膜料柱上的分子向孔内迁移的可能性。这样就使这些气孔截面, 或者说空隙柱截面得以保持, 气孔沿轴线方向得以长大。

## 六、对光学蒸镀膜沿膜厚非均匀性的讨论

文献<sup>[9]</sup>介绍用光度式自动偏振仪对真空热蒸发 ZnS、ZnSe 等薄膜的折射率沿膜厚的非均匀性进行实时测量的结果, 还有一些类似的报导, 其规律性基本上是一致的。由折射率的非均匀性可以推断聚集密度的非均匀性。这些实验结果表明, 光学蒸镀膜中间部分的聚集密度比较均匀, 开始部分与结束部分的聚集密度比中间部分略低。

蒸镀膜沿膜厚非均匀性可能与下列两个因素有关。

1. 假设不加热基片, 膜层开始形成时, 基片温度较低, 基片表面吸附量大, 沉积膜料分子迁移性能较弱, 因此形成空隙的可能性大。随着膜层逐渐长大, 沉积膜料分子热能不断积累, 温度升高, 对气体吸附量减小, 膜料分子迁移性能增强, 这样形成空隙的可能性减小。当接近达到热平衡时, 这个因素的作用就不会明显了。

2. 如果我们想象按膜料分子直径来对镀膜划分层次的话, 那么, 对于正在形成的某一层来说, 后入射的膜料分子将对先形成的若干层中的空隙起一定的填补作用。但由于早凝膜料分子对斜入射的自荫蔽, 得到显著填补作用的层次只能是哪些比较邻近的。接近蒸镀结束时

表1 水吸附引起的光谱漂移量

材料	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
工艺条件			
冷基片 20℃	4.5	9.2	5
热基片 300℃	2	2.4	/
Ar/O <sub>2</sub> 离子轰击, 基片 20℃	< 0.2	< 0.2	< 0.2

最后形成的若干层次得不到象前面部分所接受的那样充分的填补,因此,膜层结尾处的聚集密度有可能比中间低。

最后应当指出,蒸镀膜柱状结构机理这个题目比较大,以上的分析和讨论只是初步的,工作还比较粗糙,有待于深化细致,比方说计算机模拟,某些定量分析以及直接的实验证实等将是下一步的工作。

### 参 考 文 献

- [1] Thin Solid Films, 1970, Vol. 6, P. 349.
- [2] 郭贻诚等, 《非晶态物理学》。
- [3] Appl. phys. Lett., 1974, Vol. 25, P. 641.
- [4] Thin Solid Films, 1977, Vol. 47, P. 219.
- [5] Thin Film Technology, 1968.
- [6] 富永五郎、过泰, 《真空工学的基础》, 日刊工业新闻社, 1964年, 第129页。
- [7] Appl. Opt., 1983, Vol. 22, P. 178.
- [8] Thin Solid Films, 1976, Vol. 34, P. 371.
- [9] 浙江大学薄膜光学研究室, 光学薄膜非均匀性的实时椭圆偏振测量 (第二届全国光学薄膜会议论文, 1984年)。

---

(上接第3页)

- [14] Lasers & Applications, 1984, Feb, P. 6.
- [15] Phys, Today, 1984, Nov, P. 19~21.
- [16] AW&ST, 1984, Aug. 4, P. 56~59.
- [17] AW&ST, 1982, Sep. 37, P. 16.
- [18] AW&ST, 1981, Aug. 23, P. 25~27.
- [19] Laser Report, 1981, Mar. 9, P. 1~2.
- [20] AW&ST, 1985, Feb. 18, P. 61.
- [21] 《光子对抗通讯》, 1985, No. 2, P. 3.
- [22] 《光明日报》, 1985, 8, 22, (4).
- [23] Lasers & Applications, 1985, Jun. 65~82.
- [24] New York Times, 1984, Oct. 30.
- [25] Research/Development, 1984, Nov., P. 45.
- [26] Wall Street J., 1984, Oct. 30, P. 12.
- [27] Phys. Today, 1983, Mar., P. 17~19.