

一种破坏薄膜微柱状结构的镀膜方法： 计算机模拟与机理分析

张 伟 裴国强

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨)

摘要: 提出一种基于在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 范围内连续改变沉积膜的蒸发角的方法, 利用这种方法可以破坏真空沉积薄膜的典型柱状结构, 从而使沉积膜的结构接近大块材料的结构。本文给出了这种结构膜的生长公式, 并计算与模拟了这时薄膜的微观结构, 同时分析了由于这种结构而使薄膜具有良好特性的机理。

A coating method of destroying the column structure of the thin films:
computer simulation and analysis of the mechanism

Zhang Wei, Chang Guoqiang

(Harbin Institute of Technology)

Abstract: A method based on changing the depositing angle continuously in the range of $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ has been proposed, by which the typical column structure of the vapor depositing coating is destroyed, therefore the depositing films have the structure as that of the bulk materials. The growing formula are given in this thesis. And the microstructure of the thin films in this case has simulatedly computer by computer. At the same time, the mechanism of the better characters due to this structure has been analysed.

一、引 言

金属或非金属薄膜形成的一类重要方法是真空气相沉积, 在沉积过程中, 薄膜是固相膜料(大块材料)经气相、吸附相转化而成的第二次固相体, 由于真空沉积的特殊条件, 使得第二次固相(膜)在结构上不同于大块材料, 因而具有了特殊的性质。研究与观察表明^[1]: 绝大部分真空沉积薄膜都具有“柱体+气隙”的结构, 这种结构导致薄膜具有许多不可避免的宏观缺陷^[2]。改变这些宏观缺陷的根本方法是改变其结构, 使其具有大块材料的结构, 但

前是很难做到的，只能做到某种程度上的改善，而且几乎所有改善结构的方法都是从蒸发方式着手，以提高成膜粒子的能量，不能破坏薄膜的微柱状结构。本文根据微柱体形成的正切规则〔3〕，提出一种连续改变蒸发角的方法，该方法可破坏薄膜的微柱体结构，得到更接近大块材料的致密结构，从而使薄膜具有更加良好的特性。文中根据薄膜的生长情况，对结构进行了分析与模拟，同时分析了这种结构具备良好性能的机理。

二、基本思想

有三种理想模型〔4〕〔5〕可以描述薄膜的微柱体结构，如图1所示。a表示微柱体是圆柱体；b表示的是圆锥体；c表示的是六棱体或抛物型柱体。此外，还有一种双曲型的柱体模型〔6〕。无论哪种模型，微柱体的径向尺寸都是十至数十个纳米，而微柱体通常并不完全垂直基片表面，其轴线方向与蒸发角（蒸发粒子流方向与基片法线的夹角）有关，其关系遵守正切规则〔3〕即

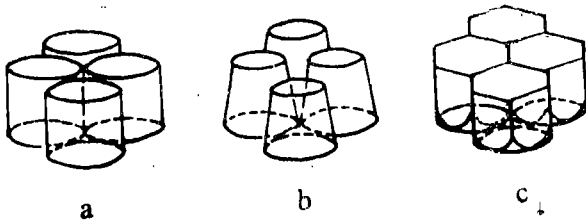


图1 薄膜结构的三种理想模型示意图

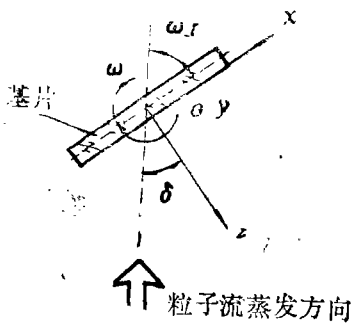
$$\operatorname{tg}\psi = \frac{1}{2} \operatorname{tg}\delta \quad (1)$$

式中， ψ 为微柱体中心轴线与基片法线的夹角； δ 为蒸发角。

由于微柱体的形成与生长满足上面的关系，那么可以设想，若能在薄膜沉积过程，即微柱体生长的过程中，连续不断地改变蒸发角，即不断地改变微柱体的生长方向，破坏其定向生长的特性。那么只要改变蒸发角的速率适当，便可完全破坏这种微柱体结构，从而形成致密的、具有大块材料的膜结构。这种改变蒸发角的最简捷方法是采用一个特别的旋转夹具，在沉积过程中，使基片（而不是蒸发源）在蒸发粒子流入射面内连续转动。

三、微结构的非定向生长及其模拟

为简单起见，并不失一般性，我们以圆柱体的模型（图1a）为例来分析与讨论薄膜的生长。首先做如下假设：薄膜是由完全的“微圆柱体”构成，即忽略连续膜形成以前的晶核形成与生长阶段。那么可以想象，蒸发角的这种连续变化，必然破坏“微柱体”的定向生长，而充分体现“微柱体”空间生长的特点。



如图2所示，设基片旋转角频率为 ω ，蒸发速率为 v （有效值）。基片上 z 方向 dt 时间内的“微柱体”生长量 dz 为

$$dz = (\sin\omega t) \cdot v \cdot dt \quad (2)$$

由于基片的两个表面是交替沉积的，考察其中一个表面，则 T 时间内 z 方向上薄膜（“微柱体”）的生长量为

$$z = \int_0^T v \cdot \sin\omega t \cdot dt$$

图2 旋转基片的坐标及蒸发角变化

$$= \begin{cases} \frac{v}{\omega} [1 - \cos \omega T + 2n], & 2n\pi \leq \omega T \leq (2n+1)\pi \\ \frac{v}{\omega} [2 + 2n] & , (2n+1)\pi < \omega T \leq (2n+2)\pi \end{cases} \quad (3)$$

在 x 方向，由于蒸发角的连续变化，薄膜微结构的生长受到影响，考虑到蒸发角是匀速变化，所以 dt 时间内的 x 方向的生长量 dx 为

$$\begin{aligned} dx &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \delta \cdot dz \\ &= -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \left(\omega t - \frac{\pi}{2} \right) \cdot dz \end{aligned} \quad (4)$$

将(2)式代入得：

$$dx = -\frac{1}{2} \cdot v \cdot \cos \omega t \cdot dt \quad (5)$$

积分上式，得 T 时间内 x 方向薄膜（“微柱体”）的生长量为

$$x = \begin{cases} -\frac{v}{\omega} \sin \omega T, & 2n\pi \leq \omega T \leq (2n+1)\pi \\ 0 & , (2n+1)\pi < \omega T \leq (2n+2)\pi \end{cases} \quad (6)$$

而 y 方向位于蒸发粒子流与基片转动平面内，所以， $y=0$ ，即 y 方向没有“微柱体”的扩展生长。

以上是假设了在基片表面仍按微柱体的生长机制，在基片旋转情况下的薄膜“微柱体”的生长公式，前面分析可知：这时应该已不存在柱体结构了，但按照柱体生长的假设，这时“微柱体”在基片上的假想位置仍是随机的。图3是 $v=100 \text{ \AA}/s$ ， $\omega=157 \text{ rad}/s$ ，由计算机按以上思想与公式模拟计算的微观结构放大图。图4是基片不转动得到的模拟图。比较可

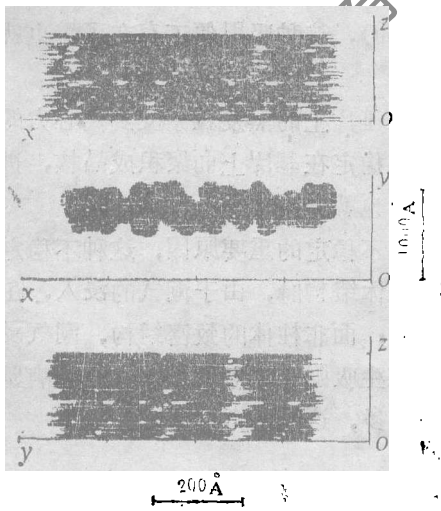


图3 变蒸发角所得的薄膜微观结构的
三维模拟图

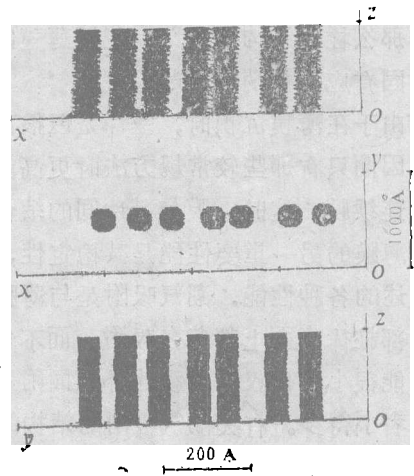


图4 固定蒸发角所得到的薄膜
微观结构的三维模拟图

知：本文方法确实能破坏薄膜柱状体结构，而获得更加致密的具有大块材料结构性质的薄膜结构。若 v 及 ω 选择合适，效果会更好。

四、讨论与分析

在真空薄膜沉积过程中，在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内连续改变蒸发角所获得的薄膜，其性能较常规方法所得到的薄膜更好，这体现在光学性能，机械性能，化学性能以及薄膜与基片之间的附着力等方面。显然这种宏观性能的提高取决于薄膜微观结构的改善，既破坏了“微柱体”的膜结构，而取得更加致密的类大块材料结构，这是因为由于“微柱体”的非定向生长，破坏了柱体形成的“阴影”条件。

通常所指的光学薄膜性能，实际应划分为两部分，即薄膜的固有性能（与材料、沉积方法及工艺条件有关）与环境性能（稳定性），无论怎样划分，都与其结构直接有关。评价薄膜结构的参数是填充密度，可以认为：填充密度为

$$P = 1 - \frac{\text{薄膜中孔隙的体积}}{\text{薄膜整体的体积}}$$

显然致密的结构，其填充密度更加接近1。无疑，这样的结构，将使薄膜的光学常数非均匀、各向异性等缺陷得到改善^[9~8]，薄膜的机械性能主要指其牢固度与耐久性，除材料固有的机械性能外，这种牢固度与薄膜微柱体之间相互支撑的特性紧密相关，柱体聚积松散、其耐久性自然就差，若柱体不存在，且结构致密，即这种相互支撑的最小单体变得更小（如晶粒），而支撑的强度变大，因此，这时的机械性能变得更好；同样也是由于致密结构的孔隙很小可能使在微柱体结构中化学物质的“体浸蚀”在这里成为以表面浸蚀为主，所以薄膜的化学性能由于这种结构而得到提高。

连续改变蒸发角所得到薄膜的另一特点是对薄膜固有应力的改善。我们知道：薄膜中的应力可分为两部分，即固有应力与淀积后在冷却期间由于不同收缩所引起的热应力，这种固有应力与微柱体边界有关，其产生是由于微柱体（表面）间相互吸引而达到表面能平衡的结果，那么柱体结构的破坏，使得薄膜内部不存在边界（表面），这种吸引便不存在了，也就是说，固有应力被消除或改善了。

由于在薄膜沉积时，基片是以很高速率旋转的，落在基片上的蒸发粒子受到离心力的作用，因而只有那些较常规方法时更高能量的粒子才有可能稳定在基片上而聚积成晶核，进而形成连续膜，这时，膜与基片间的结合能提高了，附着力也就提高了。

薄膜的另一重要性能是其稳定性，而潮气吸附是薄膜不稳定的重要原因，这种不稳定包括上述的各种性能。潮气吸附是与薄膜密切相联系的，柱体结构时，由于潮气的浸入，在薄膜内部柱体表面上都存在吸附，而不仅仅是薄膜的外表面，而非柱体的致密结构，潮气浸入的可能很小，仅仅是薄膜的外表面附着潮气，即外表面产生吸附，这对薄膜性能的影响显然较前者小得多。有关潮气吸附与结构的关系方面的论述很多，这里不再讨论。

五、结论

用本文所提出的方法对ZnS等常用薄膜进行了试验与研究（有关内容作者另文撰写），结果表明：用这种方法镀制的ZnS薄膜确实较常规方法镀制的ZnS膜性能有很大提高，其中

以机械性能与化学性能(包括稳定性)最为明显,机械性能提高近1倍,化学性能提高2~5倍。因此本文所提方法不失为一种方便有效的提高薄膜性能的镀膜途径。

参 考 文 献

- [1] J. M. Pearson, Thin Solid Films, 1970, Vol. 6, P. 349~358.
- [2] H. A. Macleod et al., J. Vac Sci. Techn., 1986, Vol. A4, No. 3, P. 418.
- [3] A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid Films, 1977, Vol. 47, P. 219.
- [4] H. K. Pulker et al., Thin Solid Films, 1971, Vol. 9, P. 57.
- [5] S. Ogura, Some Features of the Behaviour of Optical Thin Films, Ph. D. Thesis, Newcastle upon Tyne Polytechnic, 1975.
- [6] M. Harris et al., Thin Solid Films, 1979, Vol. 57, P. 173~178.
- [7] 张 伟等,《激光技术》,1989, Vol. 13, No. 3, P. 35~39.
- [8] John R. Gee et al., Appl. Opt., 1985, Vol. 24, No. 19, P. 3188~3192.

收稿日期:1989年9月4日。

· 简 讯 ·

寿命试验时准分子激光器已发射了10006415549个脉冲

在不更换闸流管、电极、电容器或电源条件下, XeCl 准分子激光器的寿命超过了 10^{10} 个脉冲。这一成绩超过以前寿命试验结果,这是L. Austin和联邦德国戈丁根的Lambda Physik公司的合作者以及Acton、Mass等人在1988年9月汉堡召开的SPIE会议上报导的。

Lambda公司的研究小组用该公司的EMG105i型激光器作为试验激光器,但对放电部件作了改动。根据10W、750Hz的器件试验数据分析表明,平均无故障时间为232h。

译自 L.F./E.O., 1988, Nov., P. 12.

于祖兰 译 封鸿渊 校