

真空镀膜

实验者：余钊焕 合作者：朱 可

（中山大学理工学院，物理学专业 2006 级，学号 06324043）

2008 年 12 月 24 日

【实验目的】

1. 了解真空（蒸发）镀膜机的基本结构和使用方法。
2. 掌握真空蒸发法制备铝膜的工艺。

【实验原理】

1. 真空蒸发镀膜的基本原理

先将镀膜室内的气体抽到 10^{-3} Pa 以下的压强，通过加热蒸发源使置于蒸发源中的物质熔化，汽化热使得蒸气原子或分子克服熔体表面分子间吸引力，从蒸发源表面逸出，沉积到基片上凝结后形成薄膜，除少量物质（如硫化锌）直接升华外，多数物质的原子或分子是从液态表面蒸发。蒸发镀膜包括抽气、蒸发、沉积等基本过程。

2. 蒸发镀膜对真空环境的要求

镀膜室内的污染源主要来自于真空系统的漏气、室内各种材料的出气、气体脱附、真空泵油蒸气的反扩散以及由于气体放电和蒸发过程中的气流、热流、等离子体流、静电吸引等因素导致的粉尘散发和飞场。真空蒸发镀膜常用的真空度为 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Pa，根据公式 $p = nkT$ 可以估算出室内的分子数密度 $n = (2.5 \times 10^{12} \sim 2.5 \times 10^{10}) \text{ cm}^{-3}$ ；根据公式 $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2\pi d^2 p}}$ 可以估算出对于温度为 $T = 300 \text{ K}$ 的空气，当 $p = 10^{-2} \text{ Pa}$ 时，平均自由程 $\lambda = 0.8 \text{ m}$ ，其中 k 为玻尔兹曼常数， d 为气体分子直径。由此可见，室内的分子数密度仍然很高，但一般蒸发源至基底的距离都小于平均自由程，所以绝大多数蒸气原子或分子可不经碰撞到达基底。

真空环境的作用具体表现在以下几方面：

- （1）可防止在高温下因空气分子和蒸发源发生反应而使蒸发源劣化；
- （2）可防止蒸气原子或分子在沉积到基片上的途中和空气分子碰撞而阻碍蒸气原子或分子直接到达基片表面，以及由于蒸气原子、分子间的相互碰撞而在到达基片表面前就凝聚，或在途中就生成其它化合物；

(3) 可防止在形成薄膜的过程中，空气分子作为杂质混入膜内或在膜中形成其它化合物。

对于一个良好的真空系统，当真空度达到 10^{-4} Pa 时，室内残余气体的主要来源是气体解吸和机械泵扩散泵抽气机组的油蒸气返流，对于质量要求较高的光学、半导体等薄膜，应采用无油抽气机组为好。

3. 加热蒸发源

真空蒸发镀膜常用的蒸发源有电阻式加热丝状蒸发源和舟状蒸发源，它们是用高熔点温度金属（如钨、钼、钽等）制成的。螺旋形钨丝相当于一个电阻，通电后产生热量，电阻率也随之加大，当温度为 1000°C 左右时，蒸发源的电阻率约为室温时的 5 倍，蒸发源产生的焦耳热就足以使铝原子获得足够大的动能而蒸发。丝状蒸发源常用于蒸发对钨丝有湿润性的材料（如铝），铝丝或铝片悬挂在螺旋形钨丝上，与钨丝浸润后的熔液不会滴落，蒸发是从大的表面上进行的，比较稳定。舟状蒸发源常用于蒸发对蒸发源不湿润的材料。

此外，还有电子束加热蒸发源、激光加热蒸发源、空心热阴极等离子束加热蒸发源、感应式加热蒸发源等。在高真空或超高真空下，用电阻、高频、电子束、激光等加热技术，在玻璃、塑料和金属等基体上可蒸发沉积 100 多种金属、半导体和化合物薄膜。其中，电子束加热蒸发材料是一个方便有效的手段，蒸发材料基本上不受限制，电子束加热的温度可达 3500°C 左右，即使钨和钼也可蒸镀，蒸发速率高（ $100 \sim 750000 \text{ \AA/s}$ ），而且蒸发速率和电子束聚集调节方便，通过对蒸发材料的局部熔化或坩埚水冷，蒸发材料不与坩埚发生反应，保证了膜料的高纯度。虽然电子束轰击化合物会使化合物产生分解，但通过导入少量反应气体可在一定程度上弥补这一缺点。

热蒸发源的缺点是：薄膜的光学、物理性能与块状材料和理论设计值有较大差异。主要存在以下不足：1) 入射到基体上的粒子能量较低（小于 0.2 eV ），膜层附着力不强，应力较大；2) 薄膜结构为含孔隙的柱状结构，从而导致膜层不均匀，界面表面粗糙，对光的散射、膜层的环境久性、光学性能的稳定性以及激光破坏阈值等性能都有不良影响。

热蒸发工艺的发展趋势是应用荷能离子技术，使离子的动能转化为溅射能、离子注入能、沉积粒子在基体表面的迁徙能和溶化形核中心的能量，从而净化基体，增加薄膜生长的活化能和化学活性，使膜层更加致密、均匀，性能大为改善。

在真空镀膜设备中产生荷能离子有二种途径：一是在较低真空度下形成等离子区，如活化反应蒸发、离子镀、分子团离子束沉积、喷口离子束沉积、等离子体聚合等工艺。它们的缺点是难以控制轰击离子的能量和沉积速度，而且蒸发材料必需导电。二是在高真空度下用分离的离子源产生离子，如离子束辅助沉积、

离子束沉积等工艺，这类工艺可控制离子能量、离子流密度、离子方向和离子种类。

4. 薄膜生长过程的几个主要阶段

岛状阶段：当用电子显微镜观察蒸气原子碰撞下的基底时，首先看到的是大小均匀的核突然充满视场，其中最小核的尺寸约为 25 \AA ，这些核不断俘获生长，逐渐从圆球形核变成六面体孤立的岛。

聚结阶段：随着岛的长大，岛之间的距离减小，最后与相邻岛相遇合并，聚结时基底表面空出的地方将再次成核。

沟渠阶段：当岛的分布达到临界状态时，互相连接，逐渐形成网络结构。随着沉积的继续最后只剩下宽度只有 $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 的不规则沟渠。沟渠内再次成核，聚结或与沟渠边缘结合，使沟渠消失而仅留下若干孔洞。

连续阶段：沟渠和孔洞消失后，接着沉积的蒸气原子将堆积在这些连续膜上，形成各种不同的结构。

5. 薄膜与基底的结合

基底表面的性质与材料内部不同，材料内部的原子受周围原子的吸引，而基底表面的固—气界面或相界面上将发生能量突变。表面原子主要受内部原子的拉力，处于不平衡态，表面原子比材料内部原子具有更高的位能，其超过部分称为表面能，当蒸气原子进入表面力场后，将与基底表面原子之间发生物理、化学、静电力作用，并力图降低其表面能，这就是产生吸附现象的原因。在固体材料内部，表现为内聚力。

理想单晶表面，原子排列有序，位能规律性周期分布，但实际晶体的位能分布严重偏离周期。在具有弛豫、重构、台阶、晶格缺陷、晶界等处有较高表面能，蒸气原子将优先在此处被吸附、凝结成核。

根据薄膜与基底的结合力和结合形态，可分为以下几种：

(1) 物理吸附：蒸气原子或分子与基底首先发生物理吸附，其作用力为范德瓦耳斯力，对于不同的材料，物理吸附的分子间距在 $0.2 \sim 0.4 \text{ nm}$ ，吸附能为 $0.04 \sim 0.4 \text{ eV}$ ，相应附着力在 $10^{-1} \sim 10^3 \text{ N/m}^2$ 之间，基底表面吸附第一层蒸气原子或分子后，可继续吸附第二层、第三层。相邻层间结合力将逐步由吸附力转变为被吸附物质分子间的内聚力。物理吸附不需要给被吸附原子输入能量，吸附过程快，在低温下也可进行。

(2) 化学吸附：蒸气原子或分子与基底表面原子发生了化学反应，原子间产生了电子转移或共有，形成化学键合，化学键力作用距离小，约 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}$ ，化学键能为 $5 \sim 10 \text{ eV}$ ，比物理吸附能大，相应吸附力大于 10^6 N/m^2 。只有当蒸气原子或分子对基底表面原子具有化学活性时，化学吸附才能发生，有些蒸气原

子或分子必须输入足够的化学激活能后化学吸附才能发生，化学吸附为不可逆过程。基底表面和薄膜之间的化学吸附界面层厚度可达几倍晶格间距。

(3) 机械结合：当基底表面粗糙，基底温度高，沉积原子有足够大迁移率时，可形成基底表面和薄膜之间的镶嵌结合。基底表面粗糙度越好，薄膜材料弹性越好，则薄膜与基底的结合越牢固。

(4) 简单附着，当基底结构致密，表面光滑，且基底表面与薄膜间无扩散和化学反应发生时，可形成一种清晰的突变界面层。其附着能等于基底表面能加上薄膜表面能减去界面能。具有高表面能的同种或相容材料相互附着牢固，如高熔点金属。表面能低的同种或不相容材料相互附着性差，如高聚合塑料等。界面能随薄膜和基底材料原子类型、原子间距、键合特征等方面差异的加大而增大。相同材料附着好；能互相形成固溶体材料次之；具有不同键型材料难以得到良好附着，如金属与塑料。表面被污染会引起表面能降低，附着不良。

(5) 扩散吸附：当薄膜和基底材料具有可溶性或部分可溶性时，若给界面层的原子 $1 \sim 10 \text{ eV}$ 的能量，则可促使原子通过薄膜和基底界面进行互相扩散，形成薄膜和基底间的扩散吸附，薄膜和基底间因扩散形成的界面层晶体结构和化学成份相对薄膜和基底而言，是一种渐变过程。这种扩散形成的界面层有利于薄膜和基底间形成牢固结合，且可降低薄膜与基底材料因热膨胀系数不同所引起的热应力。镀膜时给基底加热、电场吸引荷能沉积粒子、镀后热处理等均可促进扩散吸附。由于基底表面结构和成份上的复杂性、薄膜材料与基底材料性能上的差异以及镀膜工艺的影响，薄膜与基底材料往往以多种结合形态进行结合，其中化学键合（共价键、离子键、金属键均为强化学键）因化学键能最高，薄膜与基底表面的附着最为牢固。

【实验技术】

1. DM-450A 镀膜机的结构

图 1 是 DM-450A 镀膜机的结构原理图：1，电离规管，热偶真空计满表后才能开电离真空计；2，GI-200 型高真空蝶阀，镀膜室应有 5 Pa 以上的预备真空度，扩散泵加热（此时，冷却水应开通，低阀应推进抽扩散泵系统）半小时以上，才可开高真空蝶阀；3，DY-200A 型挡油器；4，K20 型油扩散泵；5，2XZ-8 型机械泵；6，DC-30 型低真空磁力阀，机械泵电源关闭时，该阀自动向机械泵放大气；7，储气罐；8，DS-30 型低真空三通阀，低真空阀拉出是抽镀膜室，低真空阀推进抽扩散泵系统；9，CQF-8 型磁力充气阀，升起镀膜室钟罩时，应先用充气阀向镀膜室充入大气（此时，低真空阀应拉出，高真空蝶阀应关闭）；10，热偶规管；11，镀膜室；12，ZF-85 型针型阀；13，挡板；14，侧观察窗；15，蒸

发源；16，上观察窗；17，夹具；18、19，冷却水；20，离子轰击环。

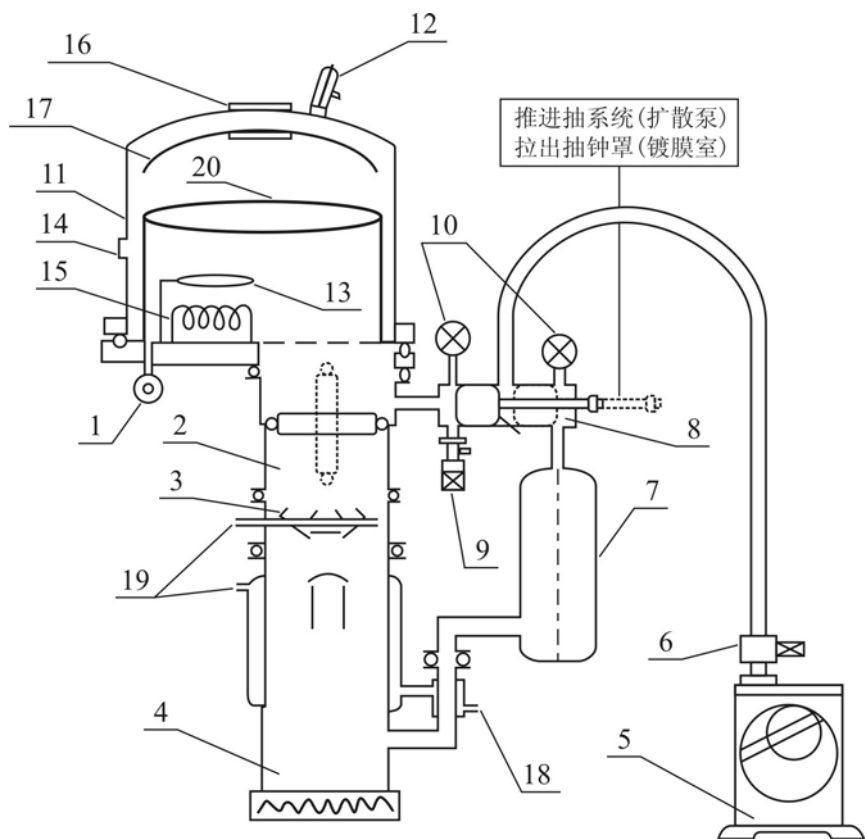


图 1 DM-450A 型真空镀膜机原理图

2. 预熔与蒸发

当镀膜室抽到高真空时，将挡板遮盖好钨丝，以防预熔时蒸散的铝喷到基片上，然后慢慢通电加热钨丝，使铝熔化而沾附在螺旋钨丝上，这个过程称为预熔。预熔的目的是将原来吸收在铝中的杂质排除出去，这样铝在蒸发时就不会大量放气而破坏真空度，同时也有利于保证膜层的纯度。

铝的熔化温度约有 670°C ，采用丝状蒸发源是因为铝对钨丝有湿润性，蒸发是从大的表面上进行，而且比较稳定，这种湿润性和钨丝表面的温度有关。如果温度过高，铝和钨在高温下会形成合金，很容易造成钨丝严重变形甚至烧断以及铝的喷溅；如果温度过低，慢速蒸发的铝膜分子结构有聚集成块的结构趋势，加大了膜层的反射吸收，同时会导致膜层的氧化污染，也容易造成铝膜的附着力变差。铝膜的蒸发速率为 $50 \sim 100 \text{ nm/s}$ 较好，基片温度应小于 50°C 。此外，随着铝原子入射角的加大，短波区域 (460 nm) 的反射率明显降低，膜层会产生蓝光散射。新沉积的铝膜暴露于常温大气中，表面立即形成一层非晶态透明三氧化二铝膜，一个月后可达约 50 \AA 厚，慢速蒸发的铝膜可达约 90 \AA 厚，使铝膜的反射率明显下降，通常在铝膜表面加镀一层厚度为 $\lambda/2$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$) 的 MgF_2 或 Si_2O_3 膜作保护。

【实验内容】

探究真空热蒸发镀铝膜的三个物理过程（通过蒸发或升华把固态材料转变为气态、原子(分子)从蒸发源迁移到基片上、基片表面上膜粒子重新排列而凝聚）是如何实现的，写出钟罩内全过程的报告。

【实验步骤】

1. 先用超声波清洗机洗基片，再用酒精擦干后装上样品架。
2. 开冷却水、电源，开充气阀。充气完毕后，升起镀膜室钟罩，将清洗过的铝丝从无水乙醇中夹出，挂在钨螺旋上，调整好挡板，将清洁好的基片置于夹具上面，调整好观察窗上的观察位置。
3. 降落镀膜室钟罩，开机械泵，低阀拉出抽镀膜室（开热偶真空计）至 10 Pa。低阀推进抽扩散泵系统，开扩散泵电源加热半小时以上。低阀推进抽扩散泵与低阀拉出抽镀膜室可交替进行。
4. 开离子轰击电源，慢慢加大轰击电压，并观察镀膜室内气体辉光放电颜色和轰击电流以及真空度的变化，其间，当气压升到 15 Pa 以上时，应将低阀拉出抽镀膜室至 10 Pa 以下，再将低阀推进继续抽扩散泵系统，反复进行，算好时间，轰击十分钟，轰击完成刚好扩散泵电源加热半小时以上。
5. 开高阀（低阀必须推进抽扩散泵系统，镀膜室应有 5 Pa 的预备真空度，热偶真空计满表后才能开电离真空计），抽高真空至 10^{-3} Pa。全部操作过程及钟罩内压强均须记录。
6. 关好挡板，慢慢加大电流预熔铝丝，并仔细观察铝丝熔化状况和真空度的变化。
7. 预熔完毕，将电流略微加大一点（约 50 A），打开挡板蒸发，并仔细观察铝的蒸发状况。蒸镀完毕后，关好挡板和蒸发电源，记录真空度的变化；蒸发时间以及轰击完毕至蒸镀完毕的时间隔。
8. 喷镀结束，关高阀，关扩散泵电源（机械泵继续抽扩散泵系统），冷却半小时以上，等钟罩内各部件全部自然冷却后，依次关闭扩散泵及前级泵。开充气阀，充气完毕后，升起镀膜室钟罩，将基片取出，用可见光检查薄膜表面，并作记录。
9. 降落镀膜室钟罩，开机械泵，低阀拉出抽镀膜室到 15 Pa，然后将低阀推进继续抽扩散泵系统 15 分钟以上。再将镀膜机的低阀拉出，关机械泵电源，关镀膜机总电源，关冷却水。

【实验过程】

实验过程如下。

14 : 45 ~ 15 : 00 清洗基片。

15 : 00 ~ 15 : 13 开冷却水、电源，充气，升起钟罩，清洗铝丝并将其挂在钨螺旋上，将基片置于夹具上面。

15 : 14 降下钟罩，开机械泵，拉出低阀，开热偶真空计。

15 : 20 镀膜室压强 $p < 10 \text{ Pa}$ ，低阀推进抽扩散泵，开扩散泵电源。

15 : 20 ~ 15 : 54 低阀推进抽扩散泵和低阀拉出抽镀膜室交替进行。

15 : 54 镀膜室压强 $p = 8 \text{ Pa}$ ，开高阀。

16 : 02 开电离真空计， $p = 2.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

16 : 04 $p = 1.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

16 : 06 $p = 1.4 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

16 : 10 $p = 1.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

16 : 15 $p = 1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

16 : 20 $p = 9.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 23 $p = 8.9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 25 $p = 8.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 30 $p = 8.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 32 $p = 7.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 35 $p = 7.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 39 $p = 7.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 42 $p = 6.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。

16 : 45 $p = 5.2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ，插孔 1，慢慢加大钨丝电流，钨丝慢慢变红，铝丝也逐渐变红并向上卷，绕在螺旋钨丝上，然后铝丝熔化成滴状，沾附在螺旋钨丝上，预熔过程完成。整个预熔过程中，镀膜室压强 p 一直在波动。

16 : 50 换插孔 2，预熔第 2 根铝丝，变化过程同上。

17 : 00 移开挡板，加大电流至 50 A 左右，开始蒸镀， $p = 2.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

17 : 05 $p = 2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

17 : 07 关闭扩散泵（此时只开机械泵）， $p = 1.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

17 : 08 $p = 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 。

17 : 10 $p = 1.1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ，镀膜室压强 p 不再下降。

17 : 15 关高阀，镀膜室压强 p 迅速升高。等待钟罩内各部件逐渐自然冷却。

17 : 42 关闭机械泵，充气。

17 : 43 升起钟罩，取出基片。基片薄膜表面平滑，在可见光下反射正常。

17:44 降落钟罩，开机械泵，拉出低阀。

17:50 关机械泵，关总电源，关冷却水。

【思考与讨论】

1. 解释实验全过程中镀膜室内压强变化的原因。

实验开始时，用机械泵将镀膜室内压强抽至 5 Pa 左右，再用扩散泵对其抽高真空，能抽到 10^{-3} Pa 量级。预熔铝丝的过程中，压强一直在波动，蒸镀之后压强增大到 10^{-2} Pa 量级。这是因为铝丝的预熔过程中也有一部分铝变为了气体，会增大镀膜室的压强，同时扩散泵将室内一部分气体抽出又会减小镀膜室的压强，两者共同作用导致预熔时镀膜室内压强很不稳定地上下波动。加大电流开始蒸镀之后，室内的铝蒸气越来越多，温度也比较高，即使在扩散泵的作用下也能使室内压强升高至 10^{-2} Pa 量级（实验时为 $p = 2.0 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ）。关闭扩散泵电源（此时机械泵仍然在抽扩散泵和镀膜室）之后，扩散泵的电炉停止加热，镀膜室和扩散泵整个系统的气体温度下降，扩散泵中的油蒸气也冷凝下来，系统总的气体分子数目减少，压强因而随之下降，直到油蒸气全部冷凝后压强才不再下降（实验时为 $p = 1.1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ）。关闭高阀之后，机械泵不再对镀膜室有抽气作用，由于镀膜室内气体的自然冷却和外界气体从各个缝隙处进入，室内压强迅速升高。

2. 影响铝膜反射率的主要因素有哪些？

影响铝膜反射率的主要因素是一个是铝膜的纯度，在实验中可以通过预熔的方法保证膜层的纯度。另一个主要因素是铝膜被氧化的程度。新沉积的铝膜暴露于常温大气中，表面会立即被氧化，形成一层非晶态透明的 Al_2O_3 膜，经过一段时间后氧化物薄膜厚度增加，使铝膜的反射率明显下降。因此，为了保护铝膜不被氧化，通常在铝膜表面加镀一层 MgF_2 或 SiO_2 膜。

3. 如何提高铝膜在玻璃表面的附着力？

由于镀膜前的基片清洁直接影响到膜层的附着力，因而在实验中应该对基片仔细地进行清洁，并采用化学清洗和超声波清洗的方法。此外，对基底表面进行机械研磨、抛光和对基底进行加温、离子轰击等方法，也能提高铝膜在玻璃基片表面的附着力。