

真 空 鍍 膜 技 術

L. 郝 兰 著

林 树 嘉 譯



國防工業出版社

真空镀膜技术

林树嘉译

•

国防工业出版社 出版

北京市书刊出版业营业登记证出字第074号

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

•

787×1092 1/16 印张20 插图9 464千字

1962年4月第一版 1965年12月第二次印刷 印数：2,051—3,160册

统一书号：15034·615 定价：(科七) 3.60元

目 录

序	皇家学会会员托兰斯基教授	1
作者序		1
第一章 真空蒸发		1
1. 淀积技术		1
方法的選擇。		
2. 在减压下蒸发		2
蒸汽分子的平均自由路程。		
3. 真空蒸发設備的設計及操作		4
真空閥及油蒸汽障板；真空計；真空封接；安全裝置。		
4. 高真空的获得		5
油及水銀扩散泵的应用；油扩散泵的特性；低压时的抽气率；湿度对抽气率的效应；剩余大气的成分；生产高純度淀积膜用的可烘烤的蒸发設備。		
5. 揮发性材料鍍膜用的設備		15
真空蒸发設備設計；增压蒸汽泵；轉动鍍膜用的除气設備的設計。		
6. 防止旋轉泵油染污		18
干燥剂捕集器；抽可凝結的气体技术；气鎮；油的汽提。		
第二章 真空中塑料材料的除气		25
1. 导論		25
2. 塑料的相对除气性質		25
3. 增塑剂		27
真空設備的染污；蒸汽压；膜层在增塑的材料上的形成率；低揮发性的增塑剂。		
4. 真空中来自多孔固体的揮发物的退吸作用		30
5. 一些著名聚合物的干燥机理		31
对部分除气的材料进行鍍膜的影响。		
6. 表面敷氙克		35
7. 塑料表面的离子轰击		36
8. 紙張的干燥		37
干燥率；紙張的热分解。		
第三章 真空淀积层的持久性及表面清洁設備		39
1. 化学清洁		39
蒸汽除油；保护清洁的表面；清洁表面的一些性質。		
2. 离子轰击清洁		41
清洁机理；碳氢化合物蒸汽的分解。		
3. 低压时气体放电		44
低压輝光放电；低压时放电的伏特—安培特性。		
4. 离子轰击設備		46
高电抗变压器；交流及直流輝光放电；輝光放电的控制；电极材料；离子轰击电极設計。		
5. 电子轰击		51
設備；碳氢化合物蒸汽的分解。		
6. 真空淀积膜的持久性		54
膜层附着力；抗磨損。		
第四章 蒸汽源		58
1. 真空中蒸发		58

蒸发率；蒸发一种表面现象。

2. 絲状及箔状蒸汽源.....
耐熔的金属；絲状加热器；金属箔加热器；低压电源；蒸发的膜层遭受源材料的染污。
3. 真空中不同耐熔质之间的反应.....64
4. 金属氧化物坩埚.....70
铝土及铍土；锆土及钽土；硅土。
5. 碳坩埚及加热元件.....71
碳——蒸发物反应；蒸汽源设计。
6. 一种辐射加热的蒸汽源.....74
7. 电子轰击加热.....75
一般设计问题；一些典型源的装置。

第五章 蒸汽源发射特性及薄膜厚度分布.....78

1. 导论.....78
2. 理論簡述.....76
点源；表面源；淀积层的质量及厚度；为了获得从一小面积表面蒸发的均匀的淀积层接受表面的排列；从一伸延的条源到一平面接受面上的蒸发；圆柱形蒸发源；从一細直綫到一平行平面接受面上的蒸发；环源。
3. 实际源的发射特性.....89
实验测定；点源；圆柱源；表面发射源。
4. 蒸汽分子从加热器表面上的反射.....93
5. 通过小孔的蒸汽发射.....94
6. 递級淀积层的制造.....95

第六章 一系列的金属及合金的蒸发技术.....96

1. 铝.....96
与耐熔质的反应；絲蒸汽源；长寿命蒸汽源。
2. 铍.....99
3. 铬.....100
4. 鈷、鎳及鉄.....100
5. 銻.....101
6. 鋅及錫.....102
7. 合金的蒸发.....103
二元合金成分的分蒸汽压；二元合金成分的相对蒸发率；相对蒸汽压；蒸发率对膜层成分的影响。
8. 恒定蒸发率的合金.....107
铝-銅合金；錫-銅合金；鉄-鎳-鉻合金。
9. “利那”蒸发技术.....110
黄銅；鎳-錫金属互化物；多源蒸发。

第七章 真空淀积的膜的成长，结构及物理性质.....112

1. 凝結現象.....112
临界淀积率与衬底温度的关系；淀积到核上；在輝光放电存在中凝結
2. 真空淀积的膜层的組織及結晶成长.....116
单层或聚积成块；衬底温度的影响；膜层形成率的效应；厚非金属膜的組織；在高气压下蒸发；蒸发的金属层中的应力；真空淀积的膜层的結晶结构及取向；蒸汽入射角的效应。
3. 膜层厚度及表面密度的測量.....124
一般技术；复光束干涉量度学等厚度的斐索条纹；等色级条纹。
4. 取决于膜层结构的物理性质.....131
薄金属膜的电导率；金属淀积层的光学性质。

第八章 用于电方面的薄膜的制备.....140

1. 金属化的电阻器.....140

金属膜层的选择: 稳定的氧化铝膜的制备。	
2. 电容器纸上镀锌膜	142
导论; 金属化的箔的要求; 待蒸发的金属的选择; 金属化的电容器的使用及收貯寿命。	
3. 锌淀积技术	145
用金属核进行预敏化; 不使边沿金属化的方法; 镀锌设备。	
4. 在晶体振荡器上淀积电极	149
导论; 晶体频率控制设备; 引线电容。	
第九章 光学干涉膜	153
1. 导论	153
2. 减反射膜	153
3. 耐久的减反射膜	155
冰晶石膜; 烘烤的氟化镁及氟化钙膜; 蒸发率及蒸汽散射的效应; 氟化镁纯度; 氟化镁淀积膜的抗腐蚀性。	
4. 多层减反射膜	159
5. 高反射膜	161
单层膜; 多层膜。	
6. 法布里—珀罗干涉滤光片	163
干涉滤光片的原理; 阻挠的全反射滤光片; 间隔层的稳定性。	
7. 硫化锌的光学及蒸发性质	167
第十章 控制干涉膜的淀积用的设备	169
1. 制备高及低反射膜的设备	169
球形透镜夹具; 生产设备; 膜层厚度的控制; 在前面镜上淀积电介质膜; 复加热丝塔形头; 转动的透镜夹具。	
2. 多层干涉膜的淀积设备	174
设备设计; 膜层厚度控制技术及设备。	
3. 法布里—珀罗干涉滤光片的透射波长的精确控制	178
第十一章 蒸发的铝膜	181
1. 光学性质	181
反射比取决于铝纯度; 铝膜的反射比及透射比与银膜的相比; 紫外反射比。	
2. 高反射铝合金	185
3. 衬底温度及蒸发率对铝镜反射比的影响	185
蒸发率; 衬底温度。	
4. 蒸汽入射角对反射比的影响	187
表面突起的影响; 低蒸汽入射角; 高蒸汽入射角; 粒状结构的成长; 衬底表面修饰的影响。	
5. 阻止粒状淀积膜生长的蒸汽源排列	191
淀积到圆柱上; 淀积到平表面上; 淀积到凹表面上。	
6. 耐久铝镜的制备	193
铝基层膜; 抛光铝镜; 一氧化硅保护膜。	
7. 铝的氧化作用	195
在空气中的氧化作用; 铝的阳极氧化作用; 铝镜的阳极化处理; 氧化铝厚度对铝反射比的影响; Al_2O_3 膜的光学性质; 阳极化处理的镜的抗磨性; 阳极化的镜对气候的抗力。	
8. 蒸发的铝镜上镀多层膜	201
第十二章 在塑料及涂渍克的部件上的蒸发的铝膜层	203
1. 在透明塑料上的光学膜层	203
抗磨性; 镀金属膜的塑料的几何形状不稳定性; 减反射膜; 表面重摹品。	
2. 塑料部件上的电膜	206
镀膜技术; 反静电膜; 电极。	
3. 涂渍克的部件的金属修饰	207
表面涂渍克技术; 合意的渍克性质; 涂渍克的方法; 基底表面修饰。	
4. 塑料基底用的渍克配方	211

醋酸纖維；聚甲基丙烯酸甲酯；聚苯乙烯。

5. 金属基底用的瀝克	213
底瀝克膜；瀝克保护膜。	
6. 染色的瀝克保护膜	215
7. 工作物夹具的设计	216
第十三章 影鑄及表面重摹	220
1. 导論	220
2. 蒸气入射角对象衬度的影响	220
3. 表面重摹品及影鑄淀积膜	221
蒸发的及有机物膜重摹品的制备；分辨。	
4. 光学显微术用的成影	224
5. 影鑄设备	224
真空蒸发；蒸汽注的准直；蒸发碳膜重摹品；阴极溅射重摹品。	
第十四章 阴极溅射	229
1. 导論	229
2. 电化溅射	229
3. 物理溅射	231
溅射率取决于所施电压；在低压情况下测定；利用一磁場在低压情况下溅射；溅射率随时間而改变；不同金属的溅射率。	
4. 阴极设计对溅射率的影响	237
綫型及片型阴极；水冷却的阴极；阴极遮蔽。	
5. 被溅射的淀积膜的分布	239
被溅射的原子行进；阴极接受面的几何形状；真空室壁对輝光放电分布的影响。	
6. 阴极溅射理論(物理的)	243
7. 溅射純金属膜	246
染污的金属膜；在輝光放电中一些典型的金属——气体反应；溅射金属膜用的抽气设备之设计；从阴极上除去表面污物。	
8. 典型的溅射设备	249
9. 金属試样的阴极侵蚀	250
第十五章 金属氧化物膜的制备	253
1. 导論	253
2. 金属氧化物的真空蒸发	256
离解压力；氧化物-源加热器反应；剩余气体-氧化物反应；蒸发率及气压对氧化物膜成分的影响。	
3. 純及不純金属膜的热氧化作用	256
金属表面上氧化物生长的机理。	
4. 金属氧化物的反应溅射	259
5. 反应溅射机理	261
阴极激活；剩余气体对溅射的膜层成分的影响；贵金属氧化物的形成；溅射率取决于所施电压及电流密度；氧化物及金属的相对溅射率。	
第十六章 氧化物膜的制备及其性質	265
I. 光学上的应用	
1. 氧化铝	265
2. 二氧化鈦	266
二氧化鈦的蒸发；蒸发的鈦膜的热氧化作用；二氧化鈦膜的光学性質；用四氯化鈦制备二氧化鈦膜；反应溅射的二氧化鈦。	
3. 氧化鉄	271
純及不純鉄膜的热氧化作用；氧化鉄的蒸发；反应溅射的氧化鉄。	
4. 低反射比的吸收濾光片	274

氧化铁混合物; 氧化锡。

5. 硅的氧化物.....	275
硅土的蒸发; 一氧化硅的制备; 一氧化硅膜的密度及结构; 一氧化硅膜的光学性质; 一氧化硅膜在空气中的热氧化作用; 硅的蒸发; 硅的光学性质; 氧化硅的反应溅射。	
II. 导电的氧化物	
6. 金属氧化物中的导电机理.....	281
7. 氧化锡.....	281
化学淀积技术; 反应溅射技术。	
8. 氧化锡.....	
反应溅射; 氧化锡膜的物理性质; 导电的氧化锡膜的应用。	
III. 做为透明导电膜的底膜的金属氧化物	
9. 氧化物底膜对金属膜电导率的效应.....	288
10. 对透明导电膜在使用中的实际考虑.....	290
附录.....	291
一系列无机化合物的淀积特性及折射率.....	
参考文献.....	298

第一章 真空蒸发

1. 淀积技术

固体薄膜可用几种不同技术制备在金属或非金属的支持物上，淀积金属的主要方法如下：

- (i) 电镀。
- (ii) 化学沉淀，特别是镀银。
- (iii) 金属卤化物或金属羰基衬底热分解。
- (iv) 金属线在惰性气体中爆发，以及淀积金属与非金属的一些主要技术。
- (v) 金属卤化物与水汽化学反应形成金属氧化物。
- (vi) 在低压辉光放电中金属或金属氧化物的阴极溅射。
- (vii) 金属及热稳定的化合物的真空蒸发。

一种特殊镀膜技术的选择取决于几个因素：被淀积的物质，基底材料的性质，以及所需的薄膜结构，厚度分布等。电镀主要被用来产生几十微米厚度的金属膜，并且对于电介质材料除预先在上面敷一层导电的表面膜外，是不能采用电镀方法。电镀如制备镜的化学镀银技术一样同为湿的方法，因而限制能够进行电镀的基底材料的类型。贵金属：银、铂、金及铀可被淀积在玻璃或瓷上，其方法是在支持物表面上喷敷一层混有金属盐的油状溶液，然后加热分解；所需的烧结温度为 300°C 或以上。在利用分解金属羰基物法制备金属膜中，高衬底温度也是主要的。钨、钼、铬及镍膜即用这种技术制成。

上述的每种镀膜方法均使衬底材料遭受到一些限制，例如，它一定要耐高温、水浸或者它一定要是金属。在应用真空蒸发技术对基底材料镀膜时，则基底不论是否金属均无关系，并且采取必要措施来防止热辐射使支持物温度升高，即能对热敏材料如塑料、纸张和织物进行镀膜，而不致使基底材料受损。应用阴极溅射法能够在金属及电介质上镀金属膜，不过在镀膜过程中，衬底温度的增加要比用真空蒸发技术时为高。对于淀积层厚度的控制，用真空蒸发技术比用化学镀膜方法更加准确。薄膜厚度的准确控制差不多达到分子数量级的精度，这就有可能制备用于光学干涉量度学中的稳定薄膜。真空淀积的薄膜常为粒状组织，但对于 0.1 微米厚的膜层，颗粒成长通常足够小，以致淀积层能够真实地显示出衬底表面轮廓。因此，抛光的玻璃表面的光滑性常为膜表面再现出来。真空淀积层的这种性质在制备前表面反射镜时首先被考虑到。

为了防止对真空淀积方法过高的评价，我们将考察其局限性及缺点。阴极溅射及真空蒸发均在低压情况下进行，因此对于极易挥发的材料，在获得淀积所需的低压工作中将遇到困难。蒸发的淀积膜厚度的实际上限为 1 微米数量级。厚度超过这限度的薄膜常非常脆，再者，在产生这种薄膜过程中所消耗的热能产生关于冷却工作罩及支持物的问题。真空淀积膜对于金属基底的附着力，只有十分细致地对金属基底进行处理，使其表面完全不受染污情况下所获得的才能与电镀膜层的附着力相比拟。再者，产生没有针孔的真空淀积膜是

不可能的,腐蝕劑即可通過針孔滲入。因此,真空蒸發很難代替電鍍來生產防腐抗磨的膜層。不過從經濟觀點看來,它常代替電鍍來做修飾加工。上述有一二例外,即真空淀積的金屬氧化物及鋁膜對於防蝕是有益處的。鋁不能被電鍍,為了表面保護目的,通常採用熱浸法或金屬噴霧法。作者在數年前曾在黃銅及鋼的零件上製備蒸發的鋁膜,並發現只要基底表面經過徹底清潔,則鋁膜對於基底材料呈現驚人的保護程度。大多數賤金屬借助於由自然形成的氧化物膜以防止迅速氧化作用,自從應用真空淀積法能夠產生金屬氧化物膜以來,有更多的抵抗膜型被應用於防蝕。

方法的選擇

為了獲得淀積目的,擺在人們面前的問題是在真空蒸發及陰極濺射兩者之間如何選擇的問題。因此對於它們的典型特性進行概略的比較是值得的。陰極濺射所需的壓力範圍是10—100微米水銀柱,真空蒸發則為0.5微米水銀柱或以下。如果能夠獲得所要求的低壓,則用真空蒸發淀積薄膜較為迅速些,並且在複雜形狀的衬底上也比較容易產生均勻膜層。一般的說真空蒸發法是比較靈巧常變的方法。在工業應用方面,真空蒸發比陰極濺射較晚,因為前者要等到近代高速油擴散泵的發達才能成功地實現。

蒸發許多金屬及化合物(例如金屬鹵化物及硫化物)是可能的;採用陰極濺射法除特別小心將所有微量氧從濺射氣體中除去外是不易製備出沒有氧化物染污的金屬膜來。低蒸汽壓金屬(例如鉑及鈹)用濺射法淀積較易,因為供給極高溫源有具體困難。氧化物、氮化物等非金屬膜可以在活潑氣體中濺射金屬陰極而間接製備出來。這種技術仍處於幼稚階段。

2. 在減壓下蒸發

一些物質如貴金屬在大氣中能夠蒸發、凝結而形成淀積膜層,但這種膜常缺少光滑組織。蒸發物與空氣間的化學反應可阻止淀積膜的凝結或產生其他化合物,例如,鋅在空氣中蒸發時,則形成“煙霧”狀的氧化鋅淀積層。用惰性氣體代替空氣可防止淀積膜的染污,但對於大多數金屬及無機物質,蒸發溫度一定要很高才能獲得合理的淀積率。

法拉第(Faraday)⁽⁸⁾曾採用在惰性氣體中爆裂蒸發金屬綫的方法成功地製備出一些金屬的薄膜,但這種技術不能使膜層淀積達到一特定厚度。最近康恩(Conn)⁽⁹⁾應用在50—400毫米水銀柱壓力範圍內的氮及氬中使高電容的電容器通過金屬綫或帶放電的方法使金、銀及鋁蒸發而形成鏡面膜。

如果蒸發物被一加熱的支持物(例如坩堝)所汽化,在膜層形成過程中,加熱器的溫度能夠加以控制,因而在高氣壓中可以获得更易控制的淀積。在高氣壓中用耐熔金屬支持物蒸發而淀積的金屬膜外觀呈黑色,見第7章。

鮑耳(Pohl)及卜令斯汗姆(Pringsheim)⁽¹⁰⁾在1912年曾證明幾種金屬在真空中能夠用坩堝蒸發而淀積成薄膜,從那時起這種技術被證明為最有用的方法之一,許多金屬及非金屬膜能夠在控制條件下被製備出來。降低氣壓,則能使蒸發物與剩餘氣體間的化學反應降低。再者,蒸汽分子能夠離開蒸發物表面而不遭受與氣體分子碰撞的阻礙,所以在一已知的蒸汽源溫度條件下,淀積率增加。

許多工作者曾將真空蒸发的发现归功于爱迪生。不幸地，作者未能获得爱迪生关于这方面的专利文献。可是，大家都知道爱迪生观察到白熾碳絲灯泡玻璃壁上淀积的碳膜并且也可相信他已經估計到这种效应的实用价值。

蒸汽分子的平均自由路程

当气压降低时，蒸汽分子在与气体分子碰撞前所走的平均距离就增加，即蒸汽分子在剩余气体中的平均自由路程增加。

空气分子的平均自由路程在 25°C 及 0.1 微米水銀柱压力条件下約为 45 厘米，而做为动抽空系統中剩余气体主要成分的水蒸汽在同一压力及温度条件下的平均自由路程則为 34 厘米。金属、鹵化物及硫化物等的蒸汽分子在低压气体中的平均自由路程一般是不知道的，但它們与气体分子的平均自由路程不会相差甚大。

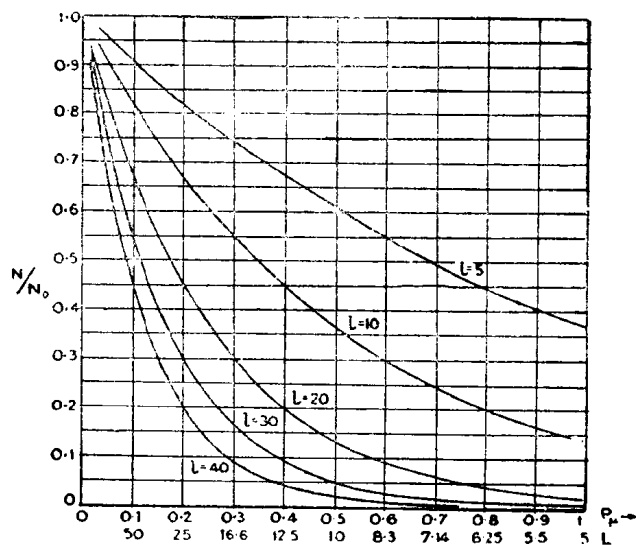


图 1.1 曲綫表示走过距离 l 而没有发生碰撞的发射的分子数率为气压的函数。

假定蒸汽原子在 0.1 微米水銀柱压力的剩余气体中的平均自由路程 L 为 50 厘米。

在气体分子运动論的书籍中曾証明：走过距离 l 而没有与气体分子发生碰撞的发射的分子的数率 N 由下列关系式給出：

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{l}{L}\right)$$

此处 N_0 为发射的原子起始数目， L 則为它們在剩余气体中的平均自由路程。

图 1.1 中所繪的曲綫表示在不同蒸发距离 l 条件下，比率 N/N_0 为平均自由路程 L 的函数，假定 L 在 0.1 微米水銀柱气压时等于 50 厘米。

蒸发的膜通常是在 0.1 微米水銀柱或以下数量級的气压情况下进行淀积的，因此，气体及蒸汽分子間只发生有限次数的碰撞，如图 1.1 中所示，这使蒸汽分子直綫前进。

气体分子碰撞工作物表面的效应 就是蒸发距离足够短及气压足够低以致分子在迁移中的碰撞可以忽略，但蒸发的淀积层可遭受鍍膜罩中剩余气体的严重染污。这种染污起因于在淀积过程中气体分子碰撞衬底，在許多真空蒸发鍍膜的研究中常忽略这种染污的来源。試考虑下列例子：

在 0.1 微米水銀柱的剩余气压情况下，用 1 分钟的时间使 500 埃厚度的鋁膜蒸发到一

表面上。假定金属膜具有大块物质密度，計算的結果指出，在这厚度时，表面每平方厘米的鋁原子数目为 3×10^{15} ，所以它們的到达率为 5×10^{13} /厘米²/秒。在这种压力情况下，气体分子碰撞到表面的速率(假定它們的分子量等于空气的分子量)为 4×10^{16} /厘米²/秒。因此，对于每一蒸汽分子凝結过程中要有几千个气体分子碰撞到表面上。降低罩内压力到0.01微米水銀柱并用6秒鐘快速蒸发則能降低气体对鋁蒸汽分子的比率大約到10。众所周知，在連續抽气的系統中的剩余气体主要是由水及碳氢化合物蒸汽組成。因此，当化学活潑金属在上述所給的气压情况下被蒸发时，則所形成的淀积层在純度及物理性質方面将显示出大的差异是不足为奇的。当一活潑蒸发物(已被小心地除气，即在真空中熔化)被快速汽化时，則由于收气作用而迅速除去气体分子，因而在蒸汽流路程中气压发生暫时的下降，这有助于减少膜层染污的程度。如果蒸发緩慢，則与蒸汽原子起反应的气体分子濃度由于退吸的气体連續流入空間中而被維持在高的数值。

汗卜(Herb)等⁽¹¹⁾和达威斯(Davis)及迪威夏(Divatia)⁽⁵⁰⁸⁾曾利用某些金属的强有力的收气作用的优点而制出一种精巧的高真空泵，鋁在这泵内連續地被蒸发。收气泵对气体的抽气率按遞减排列为 H_2 、 N_2 、 O_2 及 CO_2 。蒸发的金属膜(特别是鋁、鎂及鈣)在淀积后也能吸收大量气体，因而这一效应被利用于維持热离子管中的低气压。关于这方面的有价值的文章曾由艾克(Ehrke)及司拉克(Slack)⁽⁴⁹⁷⁾及魏格納(Wagner)⁽⁵⁰⁹⁾等发表过。

3. 真空蒸发設備的設計及操作

真空蒸发設備可分为三个主要部分：抽气系統、镀膜室装置及电气設備。后者所应注意事項在第3章及第4章中給出，并分別討論表面清洁用的离子轰击装置及蒸汽源构造。镀膜室装置，即工作物支架等是不能够一般化的，因为它取决于所实行的镀膜应用的性質。因此作者采取描叙适当的淀积装置，而在书中某些地方又討論特殊镀膜应用的办法。

下面将討論日常镀膜用的高真空設備的基本要求：

- (1) 在低气压下的高抽气率不但能够滿足从經濟观点出发所要求的快速操作循环，同时也能保証迅速移去蒸汽源及工作物在镀膜过程中所釋出的气体。
- (2) 来自扩散泵及旋轉泵工作液体的蒸汽及流到镀膜室内要为最小值，它們不論是凝結成油分子或分解产物均能染污正待镀膜的表面。
- (3) 容易保全的可換装系統。

照片1(在书末)及图1.2中所示的是适用于日常镀膜生产的高真空蒸发設備的抽气系統的排列。抽气系統組合是由一旋轉机械油泵及其所輔助的一油扩散泵所組成。

真空閘及油蒸汽障板

高真空閘 油扩散泵是經過一油障板及隔离閘的組合体而被連接到镀膜室，閘的作用是当镀膜室在大气压情况时能够保持扩散泵的真空情况及工作温度。不用高真空閘就要浪費許多時間来等待扩散泵冷却下来方能暴露于大气中，并且在下一次镀膜循环时，也要浪費許多時間来达到工作温度。

油蒸汽障板 我們一定要特別注意檢查扩散泵对油蒸汽分子直接进入真空室中是否有

充分地阻遏作用。在图 1.2 中所示的扩散泵即装配有如上所述的可调节障板及高真空阀的组合物。当阀的密封板自它的座上升起时，则反流的油分子一定与密封板相碰撞或凝结在

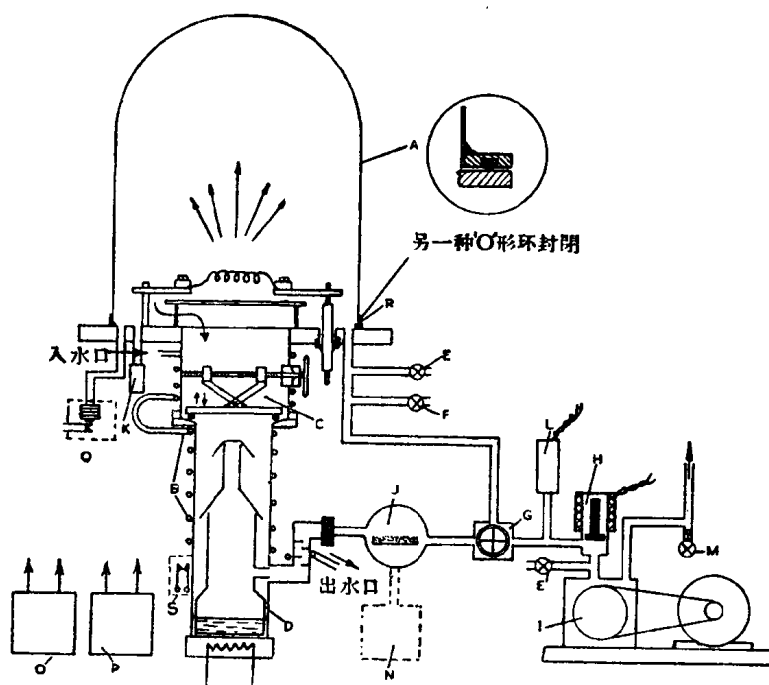


图 1.2 一般应用的镀膜设备抽气系统的排列。

A—镀膜室(硬玻璃或金属); B—水冷却管; C—油障板及隔离阀组合; D—油扩散泵; E—进气阀;
F—精密压力控制阀; G—两通阀; H—磁控制隔离阀; I—旋转油泵; J— P_2O_5 湿气捕集器;
K—真空计(飞利浦斯); L—真空计(皮拉尼); M—排气管及凝集的蒸汽捕集器; N—保持泵;
O—蒸汽源用的低压变压器; P—离子轰击用的高压变压器; Q—高压安全开关; R—“L”形橡胶
垫圈; S—恒温器。

阀的水冷却壁上。冷却水先进入障板—阀然后再进入扩散泵以便保证阀在镀膜室及扩散泵之间为最冷的区域。因此，扩散泵油在镀膜室内的蒸汽压永远达不到饱和值，因而不能发生油膜的凝结。可是这样的措施并不能防止油分子在衬底表面上的吸附作用，在衬底表面上表面原子与油分子间的亲和力很高。

两通阀 当扩散泵继续地被保持在工作温度时，则在开启高真空阀之前，一定要把镀膜室内的气压降低到毫米分数水银柱，否则扩散泵工作液体将以蒸汽态进入辅助空间中。近来曾设计特殊油障板以便插连在辅助线路中来防止油蒸汽在高压空气经过热扩散泵时逸出。这样障板现在并未普遍采用，并且应用到蒸发目的方面也有一定的限止。镀膜室可用旋转机械泵进行预抽空或“粗抽空”，机械泵也能被用来达到辅助目的。旋转泵一定要连接一两通阀，首先连到镀膜室，然后再连到扩散泵的辅助部分。简单的两通阀系统可由两个隔离阀连接—“T”形接头组成。共同管道连到旋转泵而其他两支管道分别连到扩散泵的排气口及镀膜室。如果粗抽空时间延长，如超过 5 分钟，则扩散泵内气压由于泵未经辅助的过程中所放出的气体而大大地升高。这种缺陷用在辅助管道中连接—叫做“保持”泵①的小型旋转机械泵(如图 1.2 中虚线所示)的方法即可避免。

进气阀 镀膜室及旋转泵一定要装有进气阀。如果旋转泵停止工作后而仍保持真空状

① 保持泵是一种小型辅助泵，用它辅助与真空系统隔离时的主泵。——译者注

态,则油将反流到定子中,这不仅使再开动时发生困难,同时也给与拖动马达负载过多。磁控制隔离阀现可利用,它在旋轉泵停止时会自动使旋轉泵与扩散泵隔离并使后者保持在真空状态,然后再放气到旋轉泵中。镀膜室一定要装一針形閥以便在离子轰击清洁过程中控制气压如第3章中所描述的。

真 空 計

在粗抽空过程中及輔助扩散泵时测量气压所用的真空計通常为皮拉尼热絲型真空計。使用一氦試探头,这种真空計也能用来进行寻找漏气;关于这方面的超越評論,可参考奥柯哈脱(Ochert)及司蒂克馬歇尔(Steckelmacher)⁽¹²⁾。

准确测量蒸发室内的气压是有問題的,因为很难精确得知剩余气体的成分,同时大多数真空計的响应随气体性质而改变。

早期工作者常相信业已获得极低压力,他們用麦克劳真空計测量镀膜室压力。对于低压測量则需要高压縮率并且它也不能记录由蒸汽所产生的分压力。在正常情况下,可換装的真空系统中的剩余气体大部分为水蒸汽。因此早期真空淀积膜性质的許多报告互相抵触是不足惊奇的,因为他們是在不同条件下获得的薄膜。

在工业及研究工作中,对于日常薄膜生产,如成影或减反射膜,我們可使用潘宁(Penning)(飞利浦斯)冷阴极电离真空計,它对于气体及蒸汽足够灵敏并且耐用,虽然它还不是准确的测量压力的仪器,但至少是滿意的镀膜条件的可靠指示器。这种真空計正常是由制造者用干燥空气进行校准的,但镀膜室中剩余气体中的气体及蒸汽的成分及它們的电离系数則无法得知。

作者将热电离真空計、飞利浦斯真空計及克努曾真空計同时安装在由一硅油扩散泵抽气的蒸发设备的金属罩內,发现前两者的讀数均比克努曾真空計的讀数高。克努曾真空計测量由气体及蒸汽所产生的总压力。为了实验目的[包括对极低压($\approx 10^{-6}$ 毫米水銀柱)情况下所制备的薄膜的研究],则需要准确地测量压力,这时可采用克努曾或热电离真空計。

飞利浦斯或其他真空計的測量头一定要装在真空室內或用大直徑管道連接之,否則它就不能记录由于在被蒸发材料熔化过中所放出的大量气体所导致的真空室內压力的迅速变化。当真空計直接装于镀膜罩內时,則一定要采取措施来遮蔽电极不使蒸汽碰到它。

真 空 封 接

早期工作者所設計的真空设备由于所用的腊封接及油膏接头的易碎性质而需要經常小

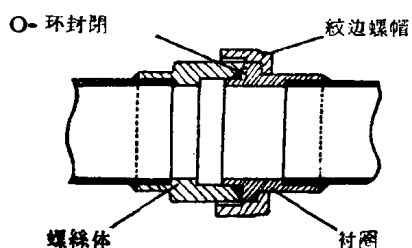


图 1.3 应用“O”形橡胶垫圈的真空管道接头的排列。垫圈在压缩前的横截面是圆形的。

心保养及寻找漏气。除这些限制外,这种封接存在于真空室中由于它們的热灵敏及放出蒸汽的性质也常是讨厌的。腊及油膏接头现在已被如图 1.3 中所示的配有合成橡胶“O”形环的可換装的接头及突緣所代替。也可参考图 1.2 中插图所示的金属罩底部的橡胶封闭。

“O”形垫圈有各种不同尺寸,但是大直徑垫圈則通常用橡胶繩制成。当垫圈装配在突緣的槽內时,則

所用的橡胶绳一定要切割得比槽的圆周稍长一点，这样就能在压缩情况下使橡胶绳的两端形成一对抵接头。这样接头是真空密封，是用橡胶结合剂制成的更简单的楔口接头。

要特别小心来保证用于垫圈的橡胶不要含过多的自由硫。如果它被放出而进入真空系统中将使蒸发的膜层遭受染污。

转动轴密封 为了许多镀膜目的，如工作物支架的转动或蒸汽源上面遮板的移动，则需要装置一转动轴到镀膜室内。许多不同类型的转动轴密封曾被设计出来，图 1.4 中所示的是应用两块平板橡胶垫圈，已被证明非常可靠。转动轴密封为威耳孙 (Wilson) 密封的改进型。在它的早期形状中，两橡胶垫圈间的空间被连到辅助泵，并保持在中间压力状态。在图 1.4 中所示的类型中，空间充以低蒸汽压的油膏以便润滑转动轴，最外的垫圈仅为保持油膏之用。利用“O”环垫圈也能够制成不漏气的转动轴密封。

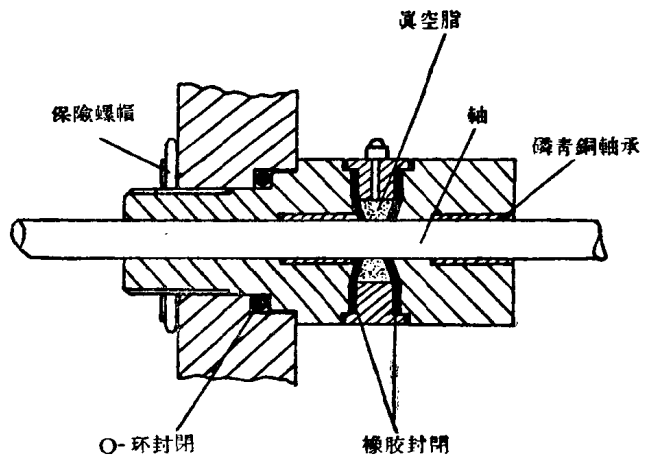
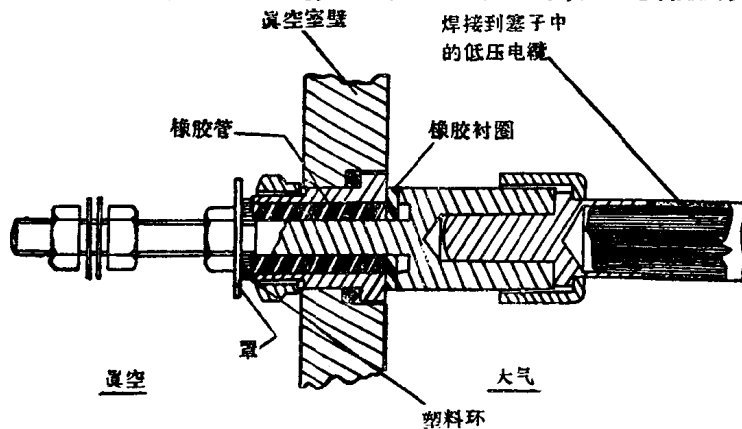
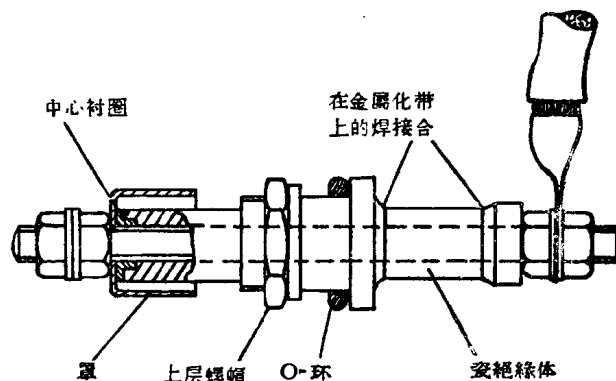


图 1.4 改良的威耳孙型转动轴密封。平板橡胶垫圈间充以低蒸汽压油膏做润滑用。

电极导线 为了输入用来加热蒸汽源的电力到镀膜室中，则需要能耐受大电流的电极。



(a) 适用于高达 200 安培的低压电极。



(b) 适用于高达 10 千伏的具有瓷绝缘体的高压电极。

图 1.5 可装换的导电电极。

图 1.5(a) 中所示的为一种采用橡胶密封垫圈及合成电介质绝缘所制成的典型结构。 $\frac{3}{8}$ 吋直径的铜电极与加热器配合, 通过电流可高达 200 安培。为了适用于某些目的, 则电极须要水冷却, 即蒸汽源要保持在高温相当长的时间及连线从蒸汽源传导到电极的热能很高时。

图 1.5(b) 中所示的为一高压电极, 做为离子轰击用的导电电极。它由一个带有中心导体的瓷管组成, 真空封接是将一绝缘焊接到瓷管镀有金属带的地方所成功的。高压导电电极也能用塑料弗路昂 (Fluon) 制成, 它具有优越的绝缘及真空性质。

安 全 装 置

作者意见在任何使用的设备上一定要配备可能最少数目的安全装置以便防止错误操作。否则就不能达到这种装置的真正目的, 因为一个比较简单的仪器要变成一个需要经常维护的复杂机器。高真空泵、阀及真空计等业已稳定地进展, 到现在为止它们已成为可靠的工程设备, 因而在任何真空设备上最多只要有两三个安全装置就够了。

高压危险 对操作者一定要加以保护以免遭受用于辉光放电清洁的高压电源的可能电震。这种措施可用下法获得。在高压变压器的初级中连接一个压力控制开关, 例如, 由金属折箱操纵的限止开关, 折箱根据镀膜室内压力的改变则膨胀或收缩。另一方法, 用一机械操纵开关, 当真空室打开时, 它即将到高压变压器的电源切断。

冷却水中断 偶然冷却扩散泵的水供应中断, 除泵由于过热遭受损坏外, 还有来自未经冷却的泵的蒸汽进入镀膜室内的危险。防止扩散泵过热的简单方法是在水冷却的泵体上装置一个恒温控制开关, 温度升高, 它的接触点即离开 (图 1.2), 并且直接地或通过一继电器切断到加热器的电源。

旋转泵油回流防止阀 如果旋转机械泵停止工作而系统仍保持真空状态时, 则泵中的油可能进入辅助管道中。许多方法曾被采用来防止发生这种情况。在图 1.2 所示的系统中, 在泵的入气口上直接装置一电磁控制的隔离阀, 当泵马达停止时即自动封闭泵口。当机械泵油在另一容器中, 如图 1.13 中所示时, 在主输油管道中装一磁控制阀, 则在不工作及在真空状态时能防止油流入泵中。在其他系统中, 在泵入气口上的辅助管道中装置一大容量的罐作为盛反流的油的贮藏器。

4. 高真空的获得

油及水银扩散泵的应用

有一时期只能用配有液态空气捕集器 (保证镀膜室中水银蒸汽的低分压) 的水银扩散泵方可获得高真空, 以便进行镀膜及其他工作。布尔奇 (Burch)⁽¹³⁾ 在 1928 年分馏天然碳氢油类成为低蒸汽压产物做扩散液体用获得成功。利用在室温时具有低蒸汽压的油做工作液体的扩散泵的产生, 至少对于所有经常镀膜工作, 则不用液态空气捕集器才成为可能。这一进展大大地简化了真空技术。这与在 1930 年早期所发展的可靠而易制的丝状蒸汽源 (在第 4 章中全面讨论) 均为真空蒸发方法能够进入大量应用于工业中的实用镀膜技术的革命的重要步骤。

現在虽然通常使用油扩散泵,但水銀扩散泵-液态空气捕集器組合并未完全被代替。为了某些目的,在水銀扩散泵系統中所淀积的薄膜性質要比在油扩散泵設備中所制备的优越。本书中在某些地方将指出扩散泵工作液体的性質对一給定膜层性質的效应。这里可以說对于所有經常淀积目的,例如减反射膜、反射鏡生产及影鑄等,使用油扩散泵即滿意,反之,水銀扩散泵-液态空气捕集器系統仍然应用于生产鍍反射鏡、光学干涉量度学用的優質銀反射鏡及用于电子仪器中的光敏元件。

高真空設備中的剩余气体中所存在的碳氢化合物蒸汽,大部分不是来自油扩散泵,即假定已采取适当措施来防止油蒸汽反流,但可能在粗抽气过程中来自旋轉油泵或真空室内的染污表面。因此对于某些鍍膜目的,水銀扩散泵-液态空气捕集器系統的优点并不单独是由于扩散泵液体性質的改变所致,而更由于液态空气捕集器的存在,它对于水銀扩散泵非常重要,它的作用对于真空室内所退吸的碳氢化合物蒸汽象是一个快速泵。

第3章中曾指出由于在碳氢化合物蒸汽中进行电子轰击所形成的碳氢产物当冷却捕集器装置在遭受轰击的表面附近时被减少的数量远比捕集器直接装在油扩散泵上时为大。这說明碳氢化合物在被轰击的表面区域的濃度由于冷却的表面的接近而降低。再者,真空室中所存在的碳氢化合物蒸汽所具有的压力要比单独由于扩散泵的为高。油扩散泵有时与装有液态氮致冷剂的捕集器一起使。油扩散泵不能使用液态氧或空气,因为如果捕集器破裂时則有发生爆炸的危險。

用任何連續抽气的真空系統所获得的极限真空取决于:

- (i) 扩散泵的設計(包括油泵)及工作液体的性質;
- (ii) 装配在扩散泵上的冷却捕集器的設計及温度;
- (iii) 需要鍍膜的材料及用于制造真空系統的材料^①, 以及由于烘烤或暴露高压輝光放电所除去的吸附的及吸收的揮发物的程度。

上述因素对于极限真空的影响随后即进行討論。

油扩散泵的特性

工作液体的类型 早期油扩散泵有这样的缺点,即所用的工作液体为碳氢化合物类及酯类,如果不小心使它們在热时暴于大气中,則它們非常容易分解而形成粘滯而似焦油的物質使泵的內部染污。在真空工程普遍改进而能够制造高真空閥(如图1.2中所示)以后,則加热的液体暴露于大气的可能性大大地被减少,使用高真空閥則能在真空室打开时使热扩散泵与真空室隔离而同时使泵保持在真空状态。自然在放气到真空室之前沒有把高真空閥关好也仍会使扩散泵油损坏。

这个問題在用叫做硅油的半无机油做为扩散泵液体时便完全解决,因为这类油不但具有通常碳氢类扩散泵油的所有有用的物理性質,并且对热分解有抵抗性能。因此,如果硅扩散泵油在热时暴露于大气中,不会造成损坏,即除开它有以蒸汽态从泵噴出的危險。暴露于离子轰击时,硅油蒸汽分解而形成含硅的淀积层,反之,碳氢化合物蒸汽則形成含碳淀积层。

增塑剂如氯化二苯酯、磷酸三甲酚及甘油也被用做扩散泵液体,但其中只有氯化二苯酯

● 合成电介质的除气性質在第2章中討論。

所具有的抗热分解性能接近于硅油。

极限真空 过去一段时间里，大家普遍相信用油扩散泵所获得的极限真空只受一个因素限制，即工作液体在障板或装置在泵及真空室间的冷却捕集器的温度时的蒸汽压。用于扩散泵中的有机液体并不是纯化合物，即使一种泵油完全没有较轻的成分，但由于热分解或由于制造泵的金属的催化作用所产生的分解，它们仍出现在工作液体中。因此，油被挥发性成分所染污的程度将取决于泵的设计，即热分解与油锅的温度有关，催化分解则与制造泵所用的材料性质有关。明显地，所能获得的极限真空也取决于到达最接近于真空室的高真空级处的油蒸汽成分。工作液体的分解也伴随着不可凝结的气体的形成，它们与蒸汽一样不能被冷却的障板所阻止而不进入真空室中。因此，用已给的工作液体所获得的极限真空在已给的压力测量条件下将随扩散泵的设计而变化。

拉沙穆(Latham)等⁽¹⁴⁾对于上述问题曾进行讨论及解释，读者参考这篇文献是有益的。拉沙穆等指出用一已给工作液体来获得最好的演绩，则扩散泵可按照下列三种方法中的一种制造：

- (i) 自提纯扩散泵 泵是这样设计的使油中挥发性最强的成分被排出泵外而进入辅助真空空间内。因为这种不受欢迎的成分在数量上通常是非常小的，所以这种方法不会使工作液体有显著的损失；
- (ii) 分馏扩散泵 泵是这样设计的以致只有工作液体中低蒸汽压成分到达高真空级，即最靠近于抽气室的扩散泵蒸汽喷口；
- (iii) 这种型实际上只是(i)型及(ii)型的组合，即流入油锅中的凝结的工作液体由于喷出挥发性较大的成分而首先被提纯，然后余下的液体被分馏以致最小可能数量的轻质成分到达高真空级。

拉沙穆等曾指出：

“对液体的染污及分解产物具有强力提纯性能的扩散泵用商业质量的液体能够产生极低压力所用的时间与用特制液体时一样地快。这是用比较试验证明的，所用的泵是设计成具有不同效率及连续提纯工作液体的性能，所用的工作液体为专卖的油类及商业增塑剂。

“液体分解可将永久气体及蒸汽成分给与极限压力以致在某些情况中，使用致冷捕集器对于‘极限’也只能获得有限的改进。在具有保持液体中分解产物浓度在极低程度的性能的泵中，气体产物的发生率也降低，这可能因为液体崩溃的居间产物在它们最后分解成气体之前有被移去之趋势。用这样泵可获得更低的总压力，另外，应用致冷捕集器效果更大。”

因此，总结起来，我们能够说所获得的极限真空取决于工作液体的性质及扩散泵的设计。

拉沙穆等⁽¹⁵⁾在第二篇文章中曾广泛地讨论扩散泵用的工作液体的性质。由于泵的设计影响及测量极限真空气压的方法等原因，则必需定性地处理这些结果。

图 1.6 中所示的为真空罩的温度-压力曲线，它是被一个使用各种有机液体的三级合并的分馏及自提纯的金属泵[爱德华兹出品的斯皮德维克 F203 (Edwards' Speedivac F203)]抽气。如果使用非分馏的泵，则不能获得图 1.6 中所示的曲线。曲线中所给的压力并非绝对蒸汽压而是用对空气校准的电离真空计所测量的压力。这种真空计对油蒸汽的灵敏性估计比对空气的约大 10 倍，但校准常数则无法准确知道。电离真空计电极装于真空室中，因此