

高等工业学校教材

真空镀膜技术与设备

李云奇 主编

东北工学院出版社

高等工业学校教材

真空镀膜技术与设备

李云奇 主编

东北工学院出版社

(辽)新登字第8号

内容简介

本书系统介绍了各种真空镀膜技术的基本理论及工艺知识。包括镀膜基本理论、蒸发镀膜、溅射镀膜、离子镀膜和束流沉积技术、化学气相沉积技术、离子注入技术、薄膜微细加工技术、若干构件的设计与计算、膜厚测量与监控、设备的安装与维护等内容。

本书为真空技术专业教材,亦可供金属材料、表面物理等专业和真空行业技术人员参考使用。

高等工业学校教材
真空镀膜技术与设备
李云奇 主编

东北工学院出版社出版 辽宁省新华书店发行
沈阳日报社激光照排中心排版 大连海运学院印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:19 字数:450千字
1989年10月第1版 1992年7月第2次印刷
印数 3001~5000册

责任编辑:战志民 杨建春 责任校对:杨红

ISBN 7-81006-094-5/TB·5 定价:7.20元

前 言

本书是根据高等学校“真空技术与设备”专业真空镀膜技术与设备课程的教学要求编写的。书中系统地阐述了真空镀膜的基本理论、薄膜制备的各种方法,以及薄膜刻蚀、离子注入、膜厚测量与监控等方面的内容。

该书于1982年和1986年曾出版过油印版本两次,作为专业课教材讲授过5届。这次编写过程中总结了几年来的教学经验,对内容进行了某些取舍,加强了薄膜的基本理论、基本知识与基本技能等方面的阐述,综合参考并运用了国内有关单位在薄膜制备工艺方面的成熟资料,并本着“洋为中用”的方针,对国外的新技术与新工艺进行了选择性的介绍。本书为真空专业本科生、研究生教材,亦可供有关工程技术人员参考使用。

本书由李云奇主编。参加编写工作的有李云奇(第1章,第2章,第3章3.1、3.2、3.3、3.4,第5章5.1,第11章);孙殿君(第3章3.5、3.6);关奎之(第4章,第10章);张树林(5.2、5.3);徐成海(第6章,第9章);杨乃恒(第7章)、王宝霞(第8章)。

本书在编写过程中,参阅了国内外许多专著和论文,得到了有关单位和同行专家的大力支持,在此深致谢意。

由于我们理论水平和实践经验有限,书中不妥与谬误之处在所难免,恳请读者指正。

编者

1988.12.30

目 录

第1章 引论

- 1.1 真空镀膜技术及其特点 (1)
- 1.2 真空镀膜技术的发展和应 用 (2)
- 1.3 真空镀膜技术的分类 (3)

第2章 真空镀膜基础

- 2.1 气体与固体的相互作用 (5)
- 2.2 膜的生长 (11)
- 2.3 膜的应力 (13)
- 2.4 膜的附着强度 (15)
- 2.5 膜的基本性质 (22)

第3章 真空蒸发镀膜

- 3.1 真空蒸发镀膜原理 (25)
- 3.2 蒸发源 (32)
- 3.3 蒸发源的蒸发特性及其膜厚分布 (56)
- 3.4 某些特定材料的蒸发技术 (62)
- 3.5 间歇式真空蒸发镀膜机 (70)
- 3.6 半连续式真空蒸发镀膜机 (71)

第4章 真空溅射镀膜

- 4.1 溅射技术 (80)
- 4.2 直流溅射镀膜 (94)
- 4.3 磁控溅射镀膜 (99)
- 4.4 射频溅射镀膜 (118)
- 4.5 反应溅射镀膜 (123)
- 4.6 磁场计算 (124)
- 4.7 水冷系统的设计与计算 (130)
- 4.8 膜厚均匀度 (131)

第5章 真空离子镀膜和束流沉积技术

5.1 真空离子镀膜	(137)
5.2 离子束沉积技术	(174)
5.3 分子束外延技术	(182)

第6章 化学气相沉积技术

6.1 CVD技术的原理、特点和应用	(186)
6.2 CVD方法简介	(189)
6.3 低压化学气相沉积(LPCVD)技术	(191)
6.4 等离子增强化学气相沉积(PECVD)技术	(198)
6.5 其它化学气相沉积法	(207)

第7章 真空离子注入技术

7.1 概述	(211)
7.2 离子束与固体作用的基本物理过程	(211)
7.3 几种离子注入的新方法	(214)
7.4 离子注入装置	(215)
7.5 离子注入及离子束混合的一些应用	(224)

第8章 薄膜微细加工技术

8.1 概述	(226)
8.2 离子束刻蚀	(228)
8.3 糠酸溅射刻蚀	(240)
8.4 等离子体反应刻蚀	(241)
8.5 反应离子刻蚀	(244)

第9章 真空镀膜设备若干构件的设计与计算

9.1 镀膜室的设计与强度计算	(248)
9.2 镀膜室升降机构的设计	(255)
9.3 镀膜室工件架的设计	(259)
9.4 真空镀膜机的烘烤与测温装置	(263)
9.5 真空镀膜机的挡板机构	(266)
9.6 真空系统与充气系统	(266)
9.7 电和运动的导入	(273)

第10章 薄膜厚度的测量与监控

10.1 电学测量法.....	(276)
10.2 光学测量法.....	(281)
10.3 机械测量法.....	(285)

第11章 真空镀膜设备的安装与维护

11.1 安装环境.....	(288)
11.2 调试前的准备工作.....	(288)
11.3 调试.....	(288)
11.4 使用操作程序.....	(289)
11.5 真空系统操作过程中的注意问题.....	(289)
11.6 真空镀膜设备运转故障的消除.....	(290)

参考文献.....	(292)
-----------	-------

第1章 引 论

1.1 真空镀膜技术及其特点

在真空中把金属、合金或化合物进行蒸发(或溅射),使其沉积在被涂覆的物体(称基片、基板或基体)上的方法称为真空镀膜法。在材料表面上,镀上一层薄膜,就能使该种材料具有许多新的物理和化学性能。过去在物体表面上镀膜作为物体表面改性的一种方法,多采用湿式镀膜法,即电镀法和化学镀法。电镀法中被电解的离子镀到作为电解液另一个电极的基体表面上。因此,这种镀膜的基体应是良导体,而且膜层厚度难于控制;化学镀法是应用化学还原原理,使镀膜材料(称膜材)溶液迅速参加还原反应,沉积在基体上。这两种方法不但膜的附着强度差,膜层厚度不均,而且还会产生大量的废液而造成公害。因此它们在薄膜制备工艺上受到了很大的限制。

真空镀膜法是一种新的镀膜工艺,由于薄膜制备工艺是在真空条件下进行的,故称真空镀膜法。亦称干式镀膜法。它与湿式镀膜相比较具有如下特点:

- ①真空下制备薄膜,环境清洁,膜不易受污染,可获得致密性好、纯度高、膜厚均匀的涂层。
- ②膜材和基体材料有广泛的选择性,薄膜厚度可进行控制,可以制备各种不同的功能性薄膜。
- ③膜与基体附着强度好,膜层牢固。
- ④不产生废液,可避免对环境的污染。

上述几种镀膜方法的比较如表 1-1 所示。

表 1-1 镀膜方法比较

项目	原 理	待镀物件	镀膜材料	镀 层	应 用	操作条件
电镀法	电解液离解	必须导电	必须导电	比较厚,厚度难控制,膜层均匀性不易控制	一般金属表面保护 光亮层	有电解液污染,劳动条件差
化学镀膜	化学还原反应	形状要有一定规则	要能配成溶液,并能参加还原反应	牢固性、耐磨性、均匀性都不理想,厚度难控制	轻工、手工产品	化学药品对操作者有害
真空镀膜	在高真空条件下蒸发或溅射	任意的导电、绝缘材料	金属、介质、高熔点材料均可	牢固性、均匀性很好,厚度可控制	光学膜、电学膜、超导膜、磁性膜等	清洁、劳动强度低

1.2 真空镀膜技术的发展和应

真空镀膜技术是真空应用技术的一个重要领域。这一技术目前之所以得到飞速发展是因为它不仅仅是单一的真空应用技术。而是以真空技术为基础,利用物理或化学的方法,并且吸收了电子束、分子束、离子束、等离子体、射频、磁控等一系列新的技术,从而为科学研究与生产提供了膜层涂覆的新工艺,新技术的结果。

真空镀膜技术的应用是较早的。本世纪初大发明家爱迪生就提出了唱片蜡膜采用阴极溅射进行表面金属化的工艺方法,并于1903年申报了专利,这便是薄膜技术在工业上应用的开始。但是这一技术在当时因受到真空技术和其他相关技术发展的限制,发展速度较慢。直到二次世界大战期间,法西斯德国使这一技术服务于战争,制备各种军用光学镜片和反光镜,从而首先使这一技术在光学工业中得到了迅速的发展。并且逐渐形成了薄膜光学,成为光学的一个重要分支。

真空镀膜技术在电子学方面开始是用来制造电阻和电容元件,之后随着半导体技术在电子学领域中的应用,又使这一技术成为晶体管制造和集成电路生产的必要工艺手段。近年来,随着集成电路向大规模和超大规模集成方向发展,从而又对真空镀膜技术提出了新的要求。因而在电子学领域中又产生了一个新的分支——薄膜微电子学。

表面科学是在固体物理等许多学科基础上发展起来的新学科,其研究对象是各种各样的表面。真空镀膜技术为制造各种各样的清洁表面提供了手段。特别是70年代在真空镀膜基础上发展起来的分子束外延技术,用它不但可以制备可精确控制的超薄薄膜、原子级平整度的表面、上百层的叠加膜,而且还可以控制薄膜的成份和配比。这些薄膜的制备均为表面科学的研究和发展提供了充分的条件。

真空镀膜技术在其他科学领域中的应用亦很广泛。例如,电子显微镜的标本必须经过真空镀膜处理才能观察;激光器需要镀上精密控制的光学膜层才能使用;太阳能利用也与真空镀膜技术息息相关。

近些年来,真空镀膜技术已由过去的传统的蒸发镀膜和普通的二极溅射镀膜发展到磁控溅射镀膜、离子镀膜、分子束外延、离子束沉积等一系列新的镀膜工艺。目前,几乎任何材料都可以通过真空镀膜工艺涂覆到其他材料的表面上,这就为真空镀膜技术在各种工业领域中的应用开辟了更加广阔的前景。

用真空镀膜技术代替传统的电镀工艺,不但能节省大量的膜材和降低能耗,而且还会消除湿法镀膜中所产生的环境污染。因此国外在钢铁零件涂镀防腐层和保护膜方面,已采用真空镀膜工艺来代替电镀工艺,在冶金工业中,为钢板和带钢加镀铝防护层已很普遍。在机械制造业中,真空镀膜工艺用于改变某些加工工艺和节约贵重的原材料,如飞机涡轮发动机的叶片已经不用价格昂贵的耐高温金属制造,而是采用价格低廉易加工的材料,成形后再用真空镀膜的方法在叶片表面上加镀耐高温、耐腐蚀的防护层。再如汽车制造业中采用塑料制品金属化零件代替各种金属零件,既减轻了汽车的重量又节约了燃油的消耗。在金属切削刀具上加镀TiN硬膜可使刀具寿命提高3~6倍,从而节省了大量的高速钢材。

塑料薄膜采用真空镀膜的方法加镀铝等金属膜,再进行染色,可得到用于工业中的装饰品薄膜。

近年来,建筑工业上玻璃镀膜已经十分盛行,因为这种玻璃不但可以美化建筑物,而且可以节约能源,这是因为在玻璃上镀上反射膜可以使低纬地区房屋避免炎热的阳光直射到室内,而节省空调费用。玻璃上镀滤光膜和低辐射膜,可使阳光射入,而作为室内热源的红外辐射又不能通过玻璃辐射出去,这在高纬度地区也可以达到保温节能的目的。

1.3 真空镀膜技术的分类

目前真空镀膜技术中所采用的镀膜方法主要有真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜、真空离子镀膜、束流沉积镀膜以及分子束外延和化学汽相沉积镀膜等多种。如果从真空镀膜的目的是为了改变物体表面的物理化学性质而言,这一技术又是真空表面处理技术中的重要组成部分,其分类见表1-2。

表1-2

真空表面处理技术的分类

表面处理 目的	处理方法		粒子运动 能量	工 作 方 式	
				等 离 子 体	高 真 空
薄膜沉积 (表面厚度增加)	PVD	真空蒸发镀膜	0.1~1ev	等离子熔射 辉光放电分解	电阻加热蒸发 电子束蒸发 真空电弧蒸发 真空感应蒸发 分子束外延
		真空溅射镀膜	10~100ev	放电方式:直流、交流、 高频 电极数目:2极、3极、 4极 反应溅射、磁控溅射、对向 靶溅射	离子束溅射镀膜
		真空离子镀膜	数10~ 5000ev	直流二极型 多阴极型 ARE型、增强ARE LPPD型 HCD型 高频型	单一离子束镀膜 集团离子束镀膜
	CVD		化学反应 热扩散	等离子增强化学气相沉积 (PCVD)	低压等离子化学气相沉积 (LPCVD)
微细加工 (表面厚度减少)	离子刻蚀		数百ev ~ 数keV	高频溅射刻蚀 等离子刻蚀 反应离子刻蚀	离子束刻蚀 反应离子束刻蚀 电子束刻蚀 X射线曝光
表面改性 (不改变表面厚度)	离子注入		数keV ~ 1000keV	活性离子冲击 离子氮化	离子注入

真空蒸发镀膜是利用膜材加热装置(称蒸发源)的热能,在真空条件下,使膜材原子靠热运动而逸出膜材表面,并沉积到基片表面上去的一种沉积技术。然而在近年来这种技术又与“离子”参入相结合,当具有一定动能的离子入射到用膜材所作的靶子表面上去以后,可将靶材原子击出而产生离子溅射效应。这时,如果将基片放置到靶的附近,被溅射出来的靶材原子就会沉积到基片的表面上而形成薄膜,这就是真空溅射镀膜技术。

当能量较高的离子射到靶表面上时,又可钻入靶的表面内部而产生离子注入效应。注入到靶材表面层的离子,不但可以改变表面层的化学组成,而且也改变了该层的结晶结构,从而使材料表面层的性能发生了变化。(这种离子改性的作用并不影响工件的尺寸精度)。

离子镀膜兼有真空蒸发镀膜和真空溅射镀膜的特点。这种镀膜是在辉光放电的等离子体气氛中使气体或被镀物质离子化而需要将基片接入负电位后而成膜的。因此,离子镀膜是气体离子或被镀物质离子轰击作用下的镀膜方法。被镀的膜材可以来自蒸发源,也可以来自溅射的靶。前者是蒸发离子镀膜,后者是溅射离子镀膜。

通常把真空镀膜、溅射镀膜、离子镀膜称为物理气相沉积(Physical Vapor Deposition)技术,简称 PVD 技术。与此对应的是化学气相沉积(Cheical Vapor Deposition)技术,简称 CVD 技术。这种技术是在高温下依靠化学反应并且是把反应物是气体而生成物之一是固体作为特点来制备薄膜的。在化学气相沉积技术中,近年来又出现了低压化学气相沉积(Low Pressure chemical Vapor Deposition)技术,简称 LPCVD 技术,和等离子体增强化学气相沉积(Plasma Chemical Vapor Deposition)技术,简称 PECVD 技术。各种镀膜技术的比较见表 1-3。

表 1-3 各种干式镀膜技术的比较

镀膜方法	真空镀膜	溅射镀膜	离子镀膜	化学反应镀膜
可镀物质	金属	金属某些化合物	金属、合金、化合物、陶瓷、高分子物质	金属、合金、陶瓷、化合物
膜材蒸发方式	真空蒸发	真空溅射	蒸发、溅射	化学反应
基体加热范围 $^{\circ}\text{C}$	30~200	150~500	150~800	300~1100
沉积速率 nm/min	2500~75000	10~100	2500~50000	远大于 PVD
界面附着力强度	一般	较好	好	好
膜的纯度	取决于膜材及膜材支撑体或坩埚的纯度	取决于靶材的纯度和溅射气体的纯度	取决于膜材、坩埚及反应气体的纯度	取决于反应气体
膜的性质	膜层不太均匀	高密度,针孔少,膜层较均匀	高密度,较均匀,针孔少	纯度高,致密性好
对复杂表面的镀敷能力	只镀基片的直射表面	只镀基片的直射表面	绕射性好,能镀所有表面,膜均匀	可镀复杂形状的表面,沉积表面平滑

第2章 真空镀膜基础

2.1 气体与固体的相互作用

气体与固体相互作用后结合,主要是通过物理吸附和化学吸附而实现的。如果从这两种吸附用化学反应式中键的观点加以考虑,那么,物理吸附是因为表面上的原子键已处于饱和状态,表面变得不活泼。因此表面上只是由于范德瓦尔斯力(分子力)、电偶极子和四重极子等静电的相互作用使原子和分子间产生吸附作用而结合;化学吸附则是由于物体表面上的原子键不饱和而使表面附近的原子和分子进行结合,其中包括共有或交换电子的离子结合、原子结合、金属结合等。

2.1.1 物理吸附

物质都是由原子、分子所组成,原子中带正电的原子核和带负电的电子之间的静电力以及电子在运动过程中某些特定的相互联系(如运动情况完全相似的电子具有互相回避的倾向)是分子力产生的原因。因此分子力永远存在于任何相同分子(原子)或不相同的分子之间。分子力的作用是使分子聚集在一起,在空间形成某种规则有序排列。分子无规则的热运动又将破坏这种有序排列而使分子分散开来。

分子力常用半经验公式表示:

$$f = \frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \quad (s > t) \quad (2-1)$$

式中 f 代表分子力, r 为两分子中心间的距离; λ 、 μ 、 s 、 t 都是正数;由实验数据确定。其中 s 、 t 比较大,因此分子力 f 将随 r 的增加而急剧减小。所以分子力的有效作用距离很小,在 1nm 以内。式(2-1)中 λ/r^s 是正的,代表斥力; $-\mu/r^t$ 是负的,代表引力。因 $s > t$,故斥力比引力衰减的快,即斥力的有效作用距离小于引力的有效作用距离,故前者是近程力,后者是远程力。描述分子力的曲线如图 2-1(a)所示。

在 $r=r_0$ 处,斥力与引力相互抵消, $f=0$, 即 $\frac{\lambda}{r_0^s} = \frac{\mu}{r_0^t}$, $r_0 = \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^{\frac{1}{t-s}}$, 一般为 0.3~0.4nm。

当 $r > r_0$ 时, $f < 0$, 引力起作用,使分子相互接近;当 $r < r_0$ 时, $f > 0$, 斥力起作用,使分子相互离开。 r_0 是平衡位置。可见,任何两个分子,只要处于分子力的有效作用距离内,如不考虑其原动能,分子就会在平衡位置附近来回振动。

分子间的相互作用通常用图 2-1(b)中的位能曲线来表示。由于分子力是保守力,当两分子间的距离改变 dr 时,其位能增量 $dE_p = -fdr$,如取两分子相距极远处($r=\infty$)的位能为 0,这时距离为 r 的位能即为:

$$\int_0^r dE_p = - \int_{\infty}^r f dr = - \int_{\infty}^r \left(\frac{\lambda}{r^s} - \frac{\mu}{r^t} \right) dr$$

即
$$E_p = \frac{\lambda}{(s-1)r^{s-1}} - \frac{\mu}{(t-1)r^{t-1}}$$

令 $\lambda' = \frac{\lambda}{s-1}, \mu' = \frac{\mu}{t-1}, s' = s-1, t' = t-1$

则
$$E_p = \frac{\lambda'}{r^{s'}} - \frac{\mu'}{r^{t'}} \quad (2-2)$$

可见,表示分子位能 E_p 的式(2-2)与表示分子力 f 的式(2-1)完全类似,因此二者的曲线形状也是类似的。

当 $r > r_p$ 时, $f < 0, dE_p/dr > 0$, 曲线斜率为正; $r < r_p$ 时, $f > 0, dE_p/dr < 0$, 曲线斜率为负; 在 $r = r_p$ 处, $f = 0, dE_p/dr = 0$, 位能出现最小值。故分子位能曲线是一条向下凹的曲线。凹下的部分称“势能坑”。分子在 r_p 位置上位能最小, 最稳定, 坑越深越稳定。若分子在 r_p 处的动能小于位能的绝对值, 则分子就在 r_p 附近做微小的振动, 这就是凝聚态(液态或固态)时分子的运动情况。

在真空镀膜技术中, 气相分子(金属蒸汽、水及油等分子)与固相表面(基片)接近到分子力的有效作用距离, 且在 r_p 处的动能小于位能的绝对值时, 气相分子就在距基片表面 r_p 处做微小的振动。即气相分子被吸附在基片上。由于这一过程使分子能量减小, 因此物理吸附是放热过程。放出的热量 q_p 称物理吸附热, 可用图 2-1(b)中的势能坑深度来表示。因物理吸附与液化本质相同, 故 q_p 值在数值上与液化热值相近似。表 2-1、表 2-2 分别给出了物理吸附的吸附热及某些物质的液化热和氧化物的生成热。

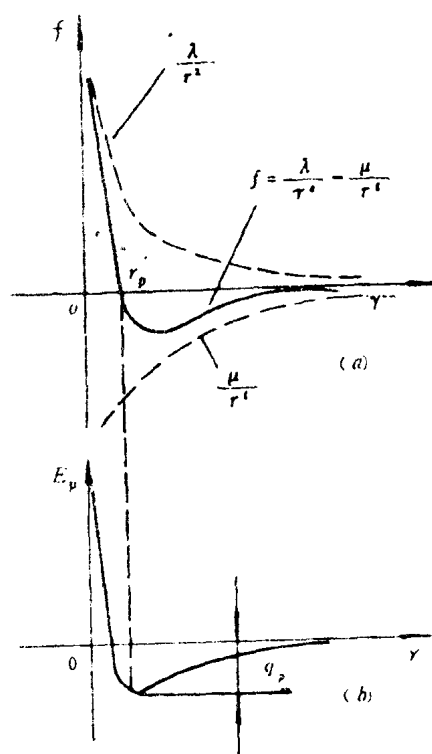


图 2-1 物理吸附的分子力及分子位能曲线
(a) 分子力曲线 (b) 分子位能曲线

表 2-1

物理吸附的吸附热 kJ/mol

吸附气体的固体	He	H ₂	Ne	N ₂	Ar	O ₂	乙醚	Xe	F	Kr	CH ₄	H ₂ O	CCl ₄
W					~7.95		33~38	33~38	~19				
Mo							~33	~33					
Ta							~22	~22					
Al					12				14				
硼硅玻璃												29~41	
多孔玻璃	2.8	8.2	6.4	18	16	17							
树脂活性炭	2.6	8	5.3	15.4	15.3						19.4		
炭墨	2.5		5.69		18								
石墨化炭墨					10.2				18	14			
氧化铝					13.5					14.5			
聚丙烯		2~3.3		7.2	6.7								14
聚四氟乙烯				6.3	7.1								
液化热值	0.1	0.9	1.8	5.8	6.5				12.6	9.14			

表 2-2

液化热 H_l 和氧化物生成热 kJ/mol

物 质	液化热	氧化物生成热
Cu	304.74	(Cu ₂ O) 166.77
Ag	254.17	(Ag ₂ O) 30.66
Au	310.64	
Al	284.23	(Al ₂ O ₃ · r) 1610.94
In	252.21	(In ₂ O ₃) 931.39
Ti	422.79	(TiO ₂) 912.55
Zr	418.60	(ZrO ₂) 1080.83
Nb		(Nb ₂ O ₅) 1938.96
Ta		(Ta ₂ O ₅) 2092.58
Si	297.21	(SiO ₂ g) 859.80
Sn	230.23	(SnO ₂) 581.02
Cr	305.45	(Cr ₂ O ₃) 1128.96
Mo		(MoO ₃) 754.86
W		(W ₂ O ₅) 1414.45
Ni	378.75	(NiO) 244.46
Pd	372.55	(PdO) 85.39
H ₂ O	40.90	(H ₂ O · lq) 285.99
In ₂ O ₃	355.81	
SiO ₂ α	8.54	

2.1.2 化学吸附

化学吸附的力是价键力,包括离子键力、共价键力和金属键力。价键力的作用是使原子、原子团、离子或分子在空间作周期性排列。由于固体表面的分子与内部分子处于不同的状态,有剩余空悬键即剩余价键力存在。它的作用距离比分子力的作用距离更小,约 $0.1 \sim 0.3\text{nm}$,并且有方向性和饱和性。当气相分子进入剩余键力的作用距离且该力尚未饱和时,气相分子就会被吸附在固体(基片)的表面上。这就是化学吸附现象。

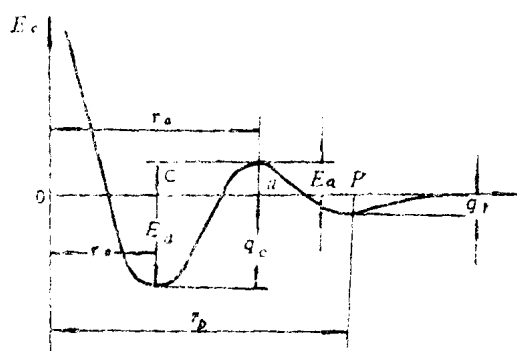


图 2-2 化学吸附的位能曲线

度表示。它与 q_c 同一基准。从图 2-2 中可以看出,化学吸附的“势能坑”比物理吸附的“势能坑”深。这就是化学吸附比物理吸附更加稳定的原因。

表 2-3、表 2-4 分别给出了一些物质的吸附热、化合物生成热及化学吸附的解吸激活能。

表 2-3

化学吸附的吸附热和化合物生成热 kJ/mol

组 合	吸附热	固 相	生成热
W-O ₂	812.08	WO ₂	560.92
W-N ₂	355.81	W ₂ N	144.00
W-H ₂	192.56	—	—
Ni-O ₂	719.99	MoO ₂	586.04
Mo-H ₂	~167.44	—	—
Pt-O ₂	280.46	Pt ₂ O ₄	85.39
Rh-O ₂	318.14	RhO	200.93
Rh-H ₂	108.84	—	—
Ni-O ₂	481.39	NiO	481.39
Ni-N ₂	41.86	Ni ₃ O	~1.67

组 合	吸附热	固 相	生成热
Ge—O ₂	552.55	GeO ₂	539.99
Si—O ₂	962.78	SiO ₂	879.06

表 2—4

某些物质解吸的化学激活能 kJ/mol

物质	Ar—玻璃	Dop 油-玻璃	C ₂ H ₄ -Pt	H ₂ -Ni	O ₂ -W	Cu-W	Cr-W	Be-W	Ni-W	Fe-W	Ti-W
E _a	10.17	93.77	14.23	48.14	678.13	226.04	397.67	397.67	418.60	502.32	380.93

在真空镀膜中,创造金属蒸汽分子和基片分子价键力发生作用的条件以便形成牢固的化学吸附,是增强膜——基界面间附着强度的重要手段。然而,化学吸附必须在形成物理吸附的基础上,使气相分子越过能量位垒 E_a 这个“峰”才能实现。即气相分子必须获得位能 E_a 加以激活才能产生化学吸附,故称 E_a 为“化学吸附激活能”。

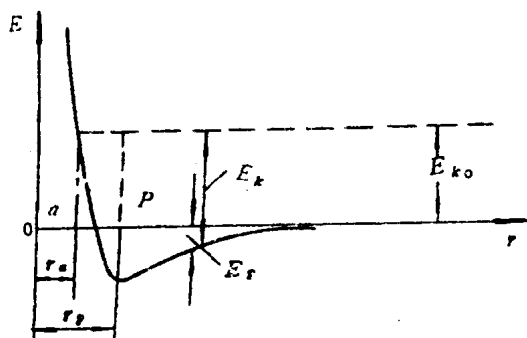


图 2—3 分子能量(动能、位能)曲线

下面用通过分子位能曲线所描述的分子能量变化图 2—3(考虑分子进入分子力场的原动能)来说明气相分子越过能量位垒 E_a 的条件。图中设一分子不动(基片表面分子),中心在原点 O ,另一分子(蒸气原子)从极远处(位能为 0)以初动能 E_{k0} 趋近,这时分子的总能量 $E = E_{k0}$ 。当分子运动到分子力的有效作用距离内,分子位能从 0 开始不断减少(绝对值不断增加),当分子越过 r_p 后,位能又不断增大。由于在 $r < r_p$ 内分子斥力随 r 的减小而急剧增加,使分子运动急剧减慢。到 $r = r_p$ 时,分子速度为 0,即动能 $E_k = 0$,势能则为 $E_p = E_{k0} = E$,原动能全部转化为势能。但分子并非在 r_p 处稳定不

动,要么被斥力排斥开来,要么受到固体表面原子剩余键力的作用,进一步趋向固体表面产生化学吸附。可见气体分子的初始动能 E_{k0} 是使其与固相表面分子接近到价键力作用距离从而越过位垒 E_a 的关键,最终能否形成化学吸附,还要取决于气固元素间的化学活性及化学吸附是否饱和等条件。表 2—5 给出了一些金属表面的化学吸附特性。由于化学吸附与化学反应的本质相同,所以化学吸附的吸附热和化学反应的生成热相近似。

表 2—5

金属表面的化学吸附特性

气体	快速吸附	慢吸附	0℃以下不能吸附的金属
H ₂	Ti, Zr, Nd, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co Ni, Rh, Pd, Pt, Ba	Mn, ? Ga, Ge	K, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, In, Pd, Sn
O ₂	除金以外的全部金属	—	Au
N ₂	La, Ti, Zr, Nd, Ta, Mo, W	Fe, ? Ga, Ba	对 H ₂ 而言要加 Ni, Ph, Pd, Pt
CO	对 H ₂ 而言要加入 La, Mn, ? (Cu, Ag, Au)	Al	K, Zn, Cd, In, Pd, Sn
CO ₂	对 H ₂ 没有 Rh, Pd, Pt	Al	Rh, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd

气体	快速吸附	慢 吸 附	0℃以下不能吸附的金属
CH ₄	Tl, Ta, Cr, Mo, W, Rh	Fe, Co, Ni, Pd	——
C ₂ H ₆	对 CH ₄ 而言要加入 N, Pd	Fe, Co	——
C ₂ H ₄	对 CH ₂ 而言要加入 Cu, Au	Al	对于 CO
C ₂ H ₂	对 H ₂ 而言要加入 Cu, Au, K	Al	对于 CO 没有 K
NH ₃	? (W, Ni, Fe)	——	——
N ₂ S	W, Ni	——	——

2.1.3 吸附几率和吸附时间

向表面碰撞的分子,失去动能被表面所吸附或反射回到空间中去。被吸附的分子同固体之间或在其自身的内部通过能量的再分配,最后稳定于某一水平面上。被吸附的分子,在表面停留期间有时会得到解吸激活能而从表面上脱附,再回到空间去,其解吸的几率可以根据物理吸附和化学吸附分别予以考虑。产生物理吸附的几率称为冷凝系数,产生化学吸附的几率称粘着几率。对气体而言,冷凝系数介于 0.1 和 1 之间,对蒸发金属而言,可近似考虑为 1。对清洁的金属表面粘着几率在 0.1 和 1 的范围之内。温度越高,粘着几率越小。

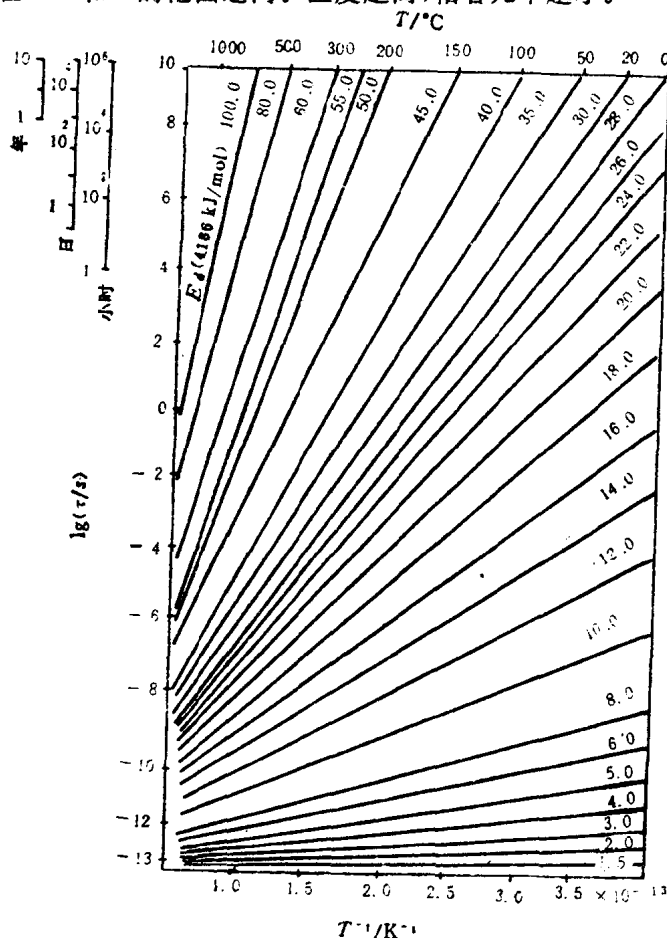


图 2—4 解吸激活能和吸附时间的关系