

钼基和钨基上溅射碳膜的某些特性*

毕建明 曹蕴珠 陈锐 青先泽

(北京真空电子学技术研究所, 北京)

摘要 微波管电极表面涂复碳膜能改善管子性能。本文介绍了采用高频溅射热解石墨的方法在 Mo 基和 Hf 基上形成碳膜的一些研究情况。包括碳膜的制造、成分分析, 次级发射性能和热辐射特性以及在真空系统中随温度上升释放气体的质谱分析等。主要结果有: (1) 复碳钼有明显的吸氧效应; (2) 钼、钨上复碳后次级发射系数降为 $\delta_{\max} \approx 0.7$; (3) 高温时 (930°C) 钼基上的碳膜会很快消失, 但钨基上的碳膜到 1050°C 仍无明显变化; (4) 复碳钼在高温时有一定的 CH_4 形成。

关键词 溅射碳膜; 次级发射; 质谱分析

1. 引言

微波管电极表面涂复碳膜能改善管子的性能。所以国内外对某些高熔点金属, 例如 Mo、Ir、W、Hf 等基底上涂复碳膜的性能进行了研究。国内某些研究单位用化学气相沉积的方法在栅极上制作碳膜已取得了良好的效果。A. Shin, C. R. K. Marrian 和 G. A. Haas^[1] 介绍了在 Ir、W、Ta 上涂复的碳膜在有阴极蒸发物的条件下某些性能变化的情况。文献[2, 3]利用碳膜解决微波加速器和微波腔中由于次级发射倍增引起的电击穿现象。本文介绍采用高频溅射石墨的方法在钼基和钨基上形成的碳膜的研究情况, 其中主要包括碳膜的制造、成分的分析、次级发射特性和热辐射特性以及在真空系统中随温度上升释放气体的质谱分析。

2. 沉积碳膜的装置和工艺

(1) 设备 采用 JG-PF3B 高频溅射仪。水冷靶直径为 80mm, 位于放电室上方, 水冷工件台直径 100mm, 工作台集辉磁钢的磁场强度为 1000Gs, 真空系统的极限真空为 5×10^{-6} mmHg, 高频电源的最大输出功率为 3kW, 工作频率为 13.56MHz。

(2) 靶极 碳靶极原材料是由沈阳金属研究所提供的热解石墨。加工成型后的靶极片为厚约 4mm 的圆片, 直径为 80mm, 而后用专门配制的导电胶把靶极片粘结在溅射仪的靶电极上。

(3) 溅射条件 靶和工件距离约为 3.5cm, 工作气体为纯度 99.999% 的氩气。放电压强为 $3.5-4 \times 10^{-2}$ mmHg, 放电时溅射仪直流高压为 2kV, 板极电流为 0.35A, 并要求设备处于最佳匹配状态。

(4) 基底材料的处理 钨: 先经彻底去油; 经 HF、HNO₃、HCl 混合酸清洗和

* 1988年1月31日收到, 同年4月修改定稿。

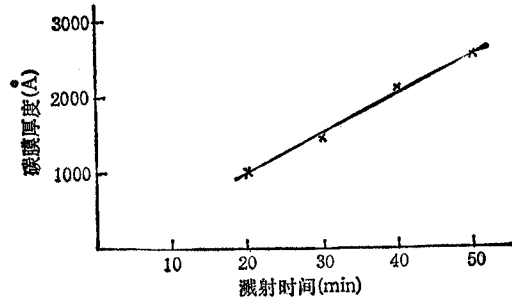


图1 溅射时间和碳膜沉积厚度的关系

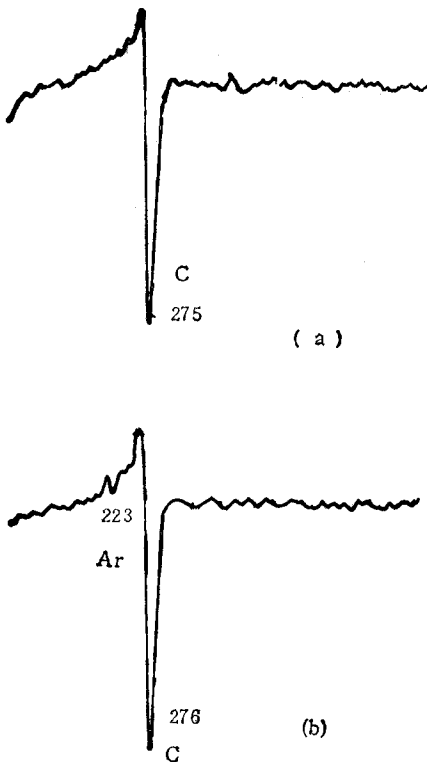


图2 复碳铅表面俄歇微分谱

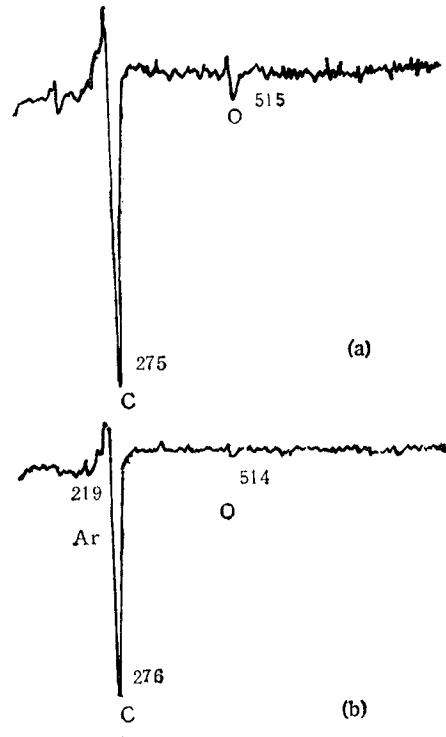


图3 复碳铅表面俄歇微分谱

铬酸钝化,再在真空中经约 1700°C 的处理。 铅: 比较了两种处理 (a) 经 NaOH 去油铁氰化钾和铬酸清洗,再经 1100°C 烧氢处理; (b) 经去油和电解抛光,再经 1250°C 真空处理。

3. 实验结果和讨论

(1) 碳膜沉积速率和一般情况的描述 在上述装置和工艺条件下测定的溅射时间和碳膜沉积厚度的关系如图 1 所示,沉积速率约为 $50 \text{ \AA}/\text{min}$ 。

溅射所得碳膜均匀,呈黑色,粘结牢固度好,即使用绸布磨擦也不易擦去。 高频溅射沉积工艺重复性好,所以可以根据实验测定的沉积速率选定时间去控制膜厚。

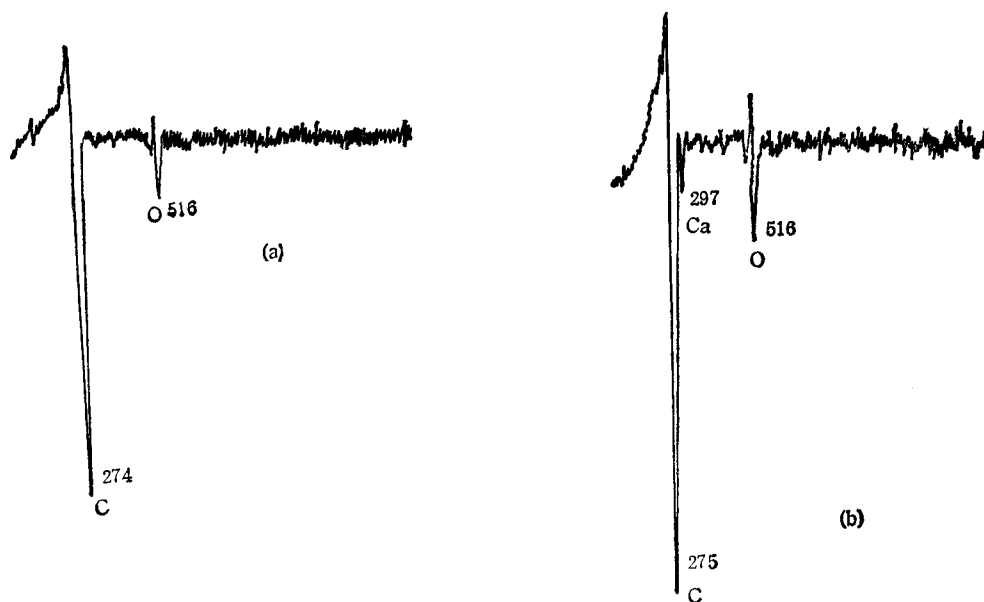


图4 磁控管屏蔽帽表面俄歇微分谱

(a) TV313, (b) SFD354H

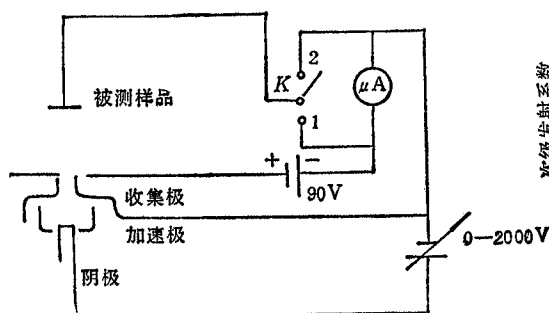


图5 测量次级发射系数装置示意图

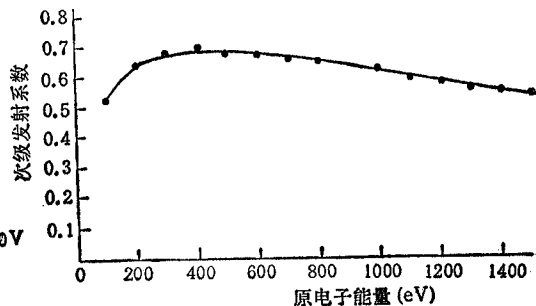


图6 复碳钼片的次级发射特性

(2) 碳膜成分的分析 用 JAMP-10 型扫描俄歇电子能谱仪进行分析, 工作条件为: 原电子能量 10keV, 电流 $1.4 \times 10^{-7}A$, 灵敏度 2.5mV。图 2 给出了以钨为基底的典型分析结果。图 2(a) 是样品放入分析仪后未经氩离子轰击的结果。图 2(b) 是经 3kV 的 Ar^+ 溅射剥蚀后的分析结果。结果表明, 在上述制膜装置和条件下所得碳膜基本不带其他杂质成分。

图 3 是以钼为基底溅射碳膜的分析结果, 图 3(a) 是未经 Ar 离子轰击的。它与钨基底不同的是有明显的氧峰出现, 为了了解氧的存在情况, 用 3kV 的 Ar^+ 进行轰击, 轰击 2 分钟后立即进行俄歇分析, 在仪器灵敏度的范围内看不到氧峰的存在。但是, 随着时间的延长就能看到氧峰出现, 图 3(b) 是 Ar^+ 轰击停止后约经 5 分钟后所测得的结果(本底真空为 $10^{-8}mmHg$)。这表明 Mo 基底上溅射的碳膜有明显的“吸氧效应”。为了进行比较, 我们对美国生产的磁控管 TV313 和 SFD354H 的屏蔽帽在同样条件下作了分析, 其结果分别

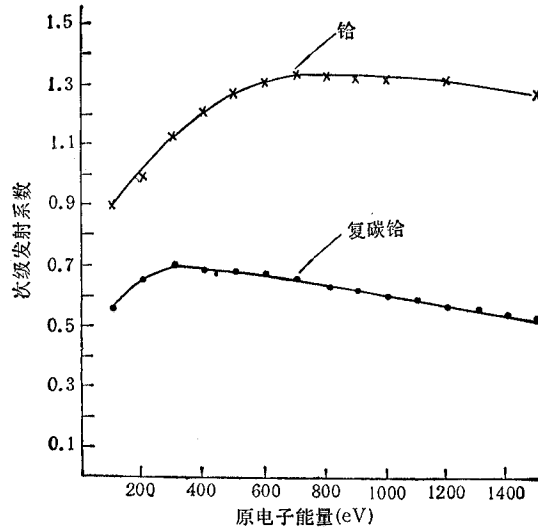


图7 铅和复碳铅的次级发射特性

示于图 4(a) 和图 4(b)。结果说明屏蔽帽上复膜的成分是碳，但因另件在空气中放置时间已经很长，所以有大量氧的吸附。另外，SFD35H 管的屏蔽帽表面有钙的存在，这可能来自原管中的阴极蒸发物。通过比较至少可以说明：我们所制得的碳膜成分是能用于真空器件的。

(3) 次级发射性能 图 5 给出了测量次级发射系数的装置示意图。图中开关 K 是选择测量原电子流和次级电子流用的，当开关 K 在位置 1 时测原电子流，在位置 2 时测次级电子流。为了便于比较，我们把几个被测样品装在同一个测试管中，它们在样品架上可以滑动，分别进行测量。涂复膜厚约为 1500 \AA 的复碳钼片和复碳铅片的次级发射测量结果分别绘于图 6 和图 7 中。它们的最大次级发射系数 (δ_{\max}) 约为 0.7。图中同时给出了未涂碳膜的铅基底的次级发射系数，其 δ_{\max} 约为 1.33。由此可见，碳膜具有极大的抑制次级发射的能力。

(4) 热辐射系数的测量 用 Thermophil INFRA 5681 型高质量辐射高温计测定了钼、铅基底涂复碳膜（约厚 1500 \AA ）前后的辐射系数，以及这些辐射系数随温度的变化，所得结果示于图 8。由于小于 0.1 的辐射系数，仪器无法测量，所以辐射系数较小的未经涂碳的钼和铅的测量误差较大，在 900°C 以下辐射系数不超过 0.1。测得钼在 960°C 时为 0.13，铅在 930°C 时为 0.13，涂碳的钼和铅的辐射系数基本一致。值得注意的是当复碳钼加热到 900 多度时，碳膜会很快消失，随着碳膜的消失热辐射系数急剧下降。但复碳铅的情况则不同，温度升至 1050°C 仍看不到明显的碳膜消失现象，辐射系数也维持在高的数值。

(5) 复碳钼、铅释放气体的质谱分析 为了进一步了解涂复碳膜在真空条件下加热时产生的气体情况以及钼基上涂复的碳膜随温度上升而消失的机理，用 HZP-1 型回旋质谱计进行了气体的质谱分析。

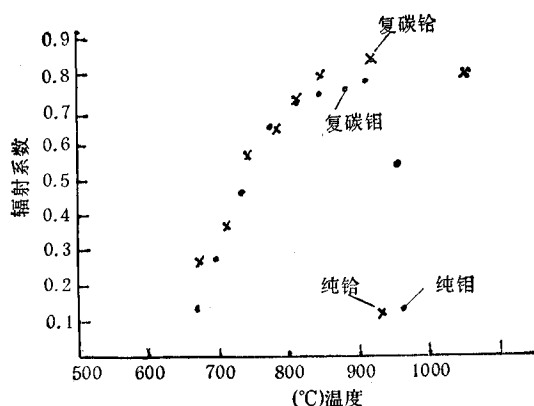


图8 钨、钼及复碳后辐射系数和温度的关系

为了能相对地做“定量”比较,我们尽量做到了对复碳与不复碳的材料在相近的各种温度下作近似“相等”的温升进行静态分析。所谓静态分析是:在某一温度(例如700°C)时,先把系统本底真空抽到好于 1×10^{-7} mmHg,而后关闭真空容器与泵之间的阀门并使温度升高 ΔT (例如70°C),当温度和真空度稳定后进行气体分析,分析结束后再打开真空阀门准备下一次的分析。

实验发现:(a)由于钨片是用一个开口钨筒支持,此钨筒的尺寸和复碳钨的钨基一样,所以实验中不能明显看出钨基和钼基释放气体的差别;(b)涂复在钨上的碳膜尽管在950°C附近能很快消失,但是在这一温度范围内没有发现有某种气体大量的生成;(c)复碳材料与不复碳材料随温度上升时释放气体的差别从较低的温度时就开始了(是从600°C开始分析的)。比较明显的差别是复碳材料的气体成份中 H_2O 有所增加并多出了 CH_4 和 H_2O 的碎片峰。

看来至少从600°C开始碳就要和钨中的氢反应,主要形成甲烷而且由于钨基上涂复的碳极易吸氧,氧和氢的作用又生成不少的水。

对钨来说它在加工中不经过烧氢的处理,而且它在1600°C以下不仅不放出气体反而具有吸气性能,所以钨上的碳膜不易消失。我们曾对电解抛光的钨用真空去气的方法来代替烧氢退火,企图减少钨中氢的释放并减少碳的损失。但在实验中看不出释放出来的气体有明显的差别。

4. 结论

根据我们的研究可得如下结论:(1)碳膜能有效地降低次级发射系数;(2)碳膜能大大提高热辐射系数;(3)碳膜的使用温度要尽可能的低;(4)钨基上的碳膜易从钨中释放出来的氢相互作用造成碳膜的损失;(5)如果要求碳膜工作在较高的温度下(例如 $> 600^\circ\text{C}$),为了减少碳的损失应选择释放气体的基底材料,例如钨。另外考虑到碳膜在应用中可能遭到的损失,例如阴极蒸发物的作用,为了保证碳膜的寿命它应有足够的厚度;(6)高频溅射碳膜的质量尚可,但沉积速率不高。为提高沉积速率可考虑用磁控溅射。

参 考 文 献

- [1] A. Shik, C. R. K. Marrian, G. A. Haas, *Appl. Sur. Sci.*, 24(1985), 475—487.
[2] William Peter, *J. Appl. Phys.*, 56(1984), 1546—1547.
[3] D. Ruzic, R. Moore, D. Manos, S. Cohen, *J. Vac. Sci. Tech.*, 20(1982), 1313—1316.

PROPERTIES OF SPUTTERED CARBON FILMS ON Mo AND Hf SUBSTRATES

Bi Jiangming Cao Yunzhe Chen Rui Qing Xianze

(Beijing Vacuum Electronics Research Institute, Beijing)

Abstract The investigations of carbon films which are coated on Mo and Hf by using RF sputtering method are presented, including the preparation of carbon films, analysis of the composition of them, their secondary emission and thermal radiation properties and mass analysis of gas released from carbon coated Mo and Hf when heated in vacuum. Main results are: (1) carbon coated Mo can absorb oxygen easily as compared with carbon coated Hf; (2) the maximum secondary emission coefficient of carbon coated Mo or Hf is about 0.7; (3) the carbon coated on Mo is used up at 930°C or so, but the carbon coated on Hf makes little change until 1050°C; (4) considerable amount of CH₄ is formed as carbon coated Mo is heated in vacuum.

Key words Sputtered carbon films; Secondary emission; Mass analysis