

热解乙氧基铝制备次级电子发射膜*

谢伯兴

(昆明物理研究所, 昆明)

摘要 利用某些有机烷氧基金属化合物的热分解, 可在玻璃、金属、陶瓷或半导体基片上沉积相应的金属氧化物次级发射膜。例如: 由乙氧基镁(或铝)的热解制得 MgO (或 Al_2O_3) 膜。本工作由自制乙氧基铝和五氯化钼, 在玻璃基底上热解沉积制得合适电阻率的次级发射膜 $Al_2O_3:Mo$ 。膜厚 1000 \AA , 电阻率 $10^7-10^8 \Omega \cdot cm$, 最大次级电子发射系数 $\delta_{max} = 3.1$, 热解条件为 $450^\circ C$, 12 min 。

关键词 次级电子发射膜; 热解沉积; 乙氧基铝

1. 引言

由有机烷氧基金属化合物热解制膜的优点是低温沉积, 设备简单, 工艺易行, 厚度可控, 无其他金属杂质。尤其适合于在各种非平面几何形部件上或各种粗细管径的内壁上沉积金属氧化物膜或导电性膜。它有真空蒸发法所无法实现的长处, 既能做成掺杂型有一定电阻率要求的薄膜, 如次级电子发射膜或作电阻器用的导电性薄膜; 也可做成表面钝化的绝缘膜。缺点是生长膜的化学计量往往略有偏移, 有时一些未分解彻底的化学基团也会混入生长膜中, 但这些不足可采用进一步的热处理解决。

1965年以来 Spindt^[1], 石川和雄和^[2] Вишняков^[3] 等人先后用蒸发法制成了次级发射膜 $Al_2O_3:Mo$ 。我们采用乙氧基铝热解沉积 Al_2O_3 的同时, 由五氯化钼气相热解的钼对 Al_2O_3 膜掺杂, 制出有一定电导率的次级电子发射膜 $Al_2O_3:Mo$ 。此法成本低, 利于推广。除电子束器件外, 还可用于化学工业的防腐涂层, 航天工业的耐热、耐磨涂层, 它是合乎电学、热学、机械及化学等多方面要求的一种薄膜。

2. 制备

由热解法制 $Al_2O_3:Mo$ 所需的乙氧基铝 ($Al(OC_2H_5)_3$) 和五氯化钼, 最好现时制备, 不宜久存, 才有较好的成膜效果。它们的制法如下:

(1) 乙氧基铝(又名乙醇铝)的制备 在有迴流冷凝管的烧瓶中, 装入 27 份铝屑(或箔), 276 份无水酒精, 0.1—0.25 份的氯化高汞和一份碘晶体。加料数分钟后, 瓶内即有氢气泡涌现, 待气泡逸出稍缓, 再用水浴加热 3 小时左右就有大量灰白的疏松浆状物生成。然后将生成物移至曲颈甑, 用酒精灯加热, 灰白浆物即融成褐色液体, 在减压下蒸出无色透明粘稠液体, 其沸点 $134-136^\circ C$, 比重 1.14, 立即凝成白色半透明固体即为 $Al(OC_2H_5)_3$ 。它极易潮解, 应密封备用。

* 1987年9月收到, 1989年5月23日修改定稿。

(2) MoCl_5 的制备 先将金属钼粉在管状炉中于 600°C 下通干燥氢约 2 小时, 以除去水汽和表面的氧化层, 然后在 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ 下通干燥的氯气约 1 h 即生成墨绿色的 MoCl_5 晶体. 其晶形为双锥体, 熔点 194°C , 易潮解, 应密封贮存.

3. 热解沉积

称等量的乙醇铝和 MoCl_5 , 置于如图 1 的蒸发炉中, 将被涂件放在热解炉内. 先通干氮并使热解炉升温至 450°C 保温, 在蒸发炉升温到 220°C 时改通氢, 流量约 $10\text{ml}/\text{min}$. 此时在热解炉内即沉积出 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜, 沉积速率约 $80 \text{ \AA}/\text{min}$. 为了检测样品, 热

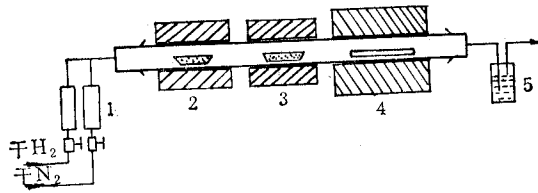


图 1 热解沉积装置

1. 流量计 2. MoCl_5 蒸发炉 3. 乙醇铝蒸发炉 4. 热解炉 5. 石蜡油液封瓶

解炉内可同时放一 NaCl 晶体片, 沉积完后溶于水中, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜即浮于水面, 取出膜供电子显微镜观察和测量. 由上法制出的本征型 Al_2O_3 膜电阻率为 $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 掺杂型 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的电阻率 $10^7\text{--}10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. 在电镜下摄得 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的照片如图 2. 图中黑色部份为钼原子团的分布, 白色为无色透明的 Al_2O_3 膜. 由于钼原子团的岛状分布, 使膜的电阻率大为降低. 因此, 控制 MoCl_5 的通入时间可调整膜的电阻率. 若不加乙醇铝, 则为纯金属钼的电阻率, 钼层光亮致密, 牢固, 是镀钼的良好办法. 我们用扫描电镜 (S-250, MK-2 型) 对 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜作了 x 射线能量色散谱, 结果如图 3. 能谱峰表明膜



图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的电子显微镜照片
(膜厚 1000 \AA , $5000\times$)

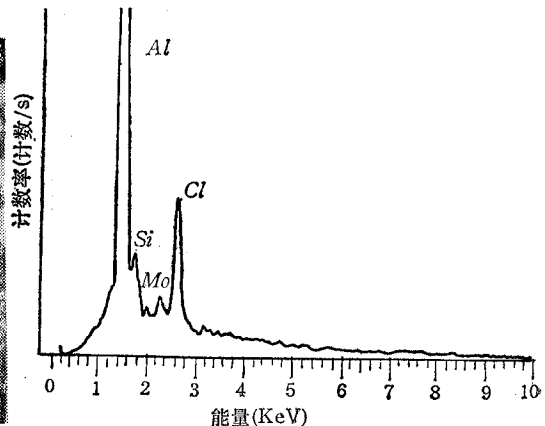
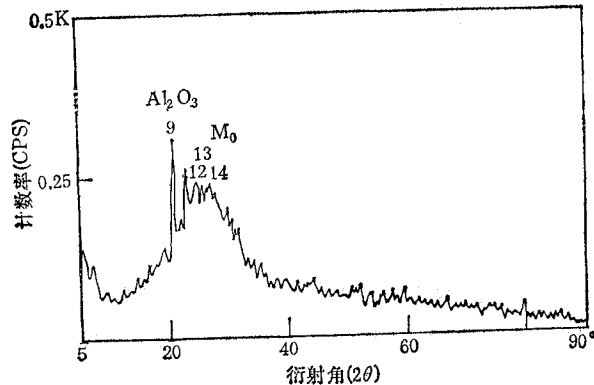


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的能谱分析

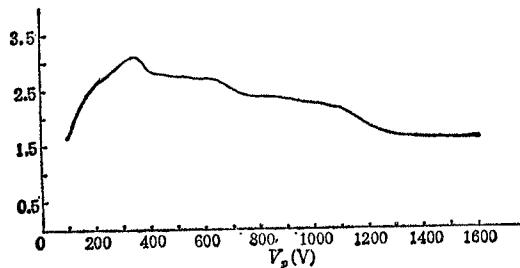
的组份为 Al_2O_3 和 Mo . 由能谱分析算得钼在氧化铝膜中的含量为 5%. 图 3 示出膜中尚有分解后残留的氯原子. 用日本理学 3015 型 x 射线衍射分析仪对膜作了结构分析. 图 4 中 9 号尖峰为 Al_2O_3 , 它有晶体结构, 由峰的衍射角算出其晶面间距值为 4.238 \AA .

图4 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的X射线衍射分析

图中12,13和14号峰为钼掺入 Al_2O_3 后形成的峰, 结构分析也表明为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜。

4. 膜的次级电子发射特性

按上法,我们在直径10mm的玻片上沉积了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜。在测量 δ 时,应消除待测膜表面出现的充电效应,为此,将靶底座加热(约250°C)来增加膜的导电性,并用单电子枪提供较小的初级电子流 I_p 。靶面发射的次级电子流 I_s , 由一个围绕靶面,内壁涂银的真空球形玻管作为收集极加以收集测量, I_s 与 I_p 之比即为 δ 值。图5是 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的次级发射特性曲线, V_p 是初级电子的加速电压。真空度为 3×10^{-6} mmHg, 收集极电压25V, $I_p = 1 \times 10^{-9}$ A, 膜电阻 $3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、膜厚1000 Å。

图5 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的次级发射特性曲线

文献[1]至[4]虽都给出平板型 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 的次级发射值,但其 δ_{max} 时的 V_p 值普遍较高,在 $V_p = 500\text{V}$ 时, δ_{max} 均为3.75至4。若以相同的 V_p 值,取 $V_p = 350\text{V}$ 时来进行比较,则 δ 值与本法的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜基本接近,均在3.2左右。此值和目前已实际应用的高铅玻璃电子通道倍增器的 δ 值十分相近。由于热解法制次级发射膜的均匀性和重复性有待改进, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 膜的大规模应用还需要一段时间。我们曾用热解法使 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ 沉积在孔径为 $40\mu\text{m}$ 的微通道板孔内壁,经过测量,其参数基本与平板型的一致,但均一性不够好。总之,以有机烷氧基金属化合物的热解来制备某些金属氧化物,是一项十分有用的新技术,它将在半导体、光纤通信、集成光学,航天航空等领域中得到相应的应用。

参 考 文 献

- [1] C.A. Spindt, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **36**(1965), 775—779.
[2] 石川和雄, 応用物理, **38**(1969), 546—554.
[3] Б.А. Вишняков, и др., *Неорга. Матер.*, **8**(1972), 185—186.
[4] И. М. Бронштейн, и др., *Радиотехника и электр.*, **14**(1969), 2077—2079.

FABRICATION OF SECONDARY EMISSION FILM BY
PYROLYZATION OF ALUMINIUM ETHOXIDE

Xie Baixing

(Kunming Institute of Physics, Kunming)

Abstract A metal-oxide secondary emission film can be deposited on glass, ceramic or semiconductor substrates by thermal decomposition of an organo-metal alkoxide. For instance, MgO (or Al_2O_3) secondary emission film can be obtained from magnesium (or Aluminium) ethoxide thermal decomposition. In the present method, Al_2O_3 : Mo secondary emission film has been made from thermal decomposition of home-made Aluminium ethoxide and Molybdenum pentachloride. The depositing conditions are $T=450^\circ\text{C}$ and $t=12\text{min}$ for the about 1000\AA thickness of film to get. The maximum secondary emission coefficient and resistivity of the film are $\delta_{\text{max}} = 3.1$, $\rho = 10^7\text{—}10^9$, $\Omega\cdot\text{cm}$ respectively.

Key words Secondary emission film; Pyrolytic deposition; Aluminium ethoxide