

薛 涛 赵俊民 编

HUA XUE DU MO ZI SHU

化学镀膜技术



国防工业出版社

化学镀膜技术

薛涛 赵俊民 编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述了在基底——光学玻璃、晶体和半导体材料表面上获得光学薄膜的各种化学方法。同时，较详细地探讨了在镀膜过程中所产生的物理-化学现象。

本书对采用化学方法所获得的薄膜之光学、物理和化学性质，以及对薄膜镀制工艺，包括对特大零件的镀制工艺进行了较全面的论述和分析。

本书可供光学工业、玻璃制造工业、化学和电子工业中的技术人员与工人参考，亦可作为大专院校光学专业教学的参考书。

化 学 镀 膜 技 术

薛 涛 赵俊民 编

*

国防工业出版社 出版

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

*

850×1168¹/₃₂ 印张7¹/₄ 185千字

1982年8月第一版 1982年8月第一次印刷 印数：0,001—5,300册

统一书号：15034·2381 定价：0.95元

目 录

引论	1
第一章 镀膜设备与工装	10
第二章 化学镀膜溶液	17
§ 1 概述	17
§ 2 钛酸乙酯	24
§ 3 硅酸乙酯	32
§ 4 锡酸乙酯	41
§ 5 锆与铪的烃氧基化合物	42
§ 6 III和V类元素的烃氧基化合物	45
§ 7 无机盐溶液	46
§ 8 锆、铪、钽的含氯化合物的乙醇溶液	49
§ 9 钨盐镀膜溶液	53
§ 10 硅有机化合物溶液	55
第三章 各种化学镀膜方法	57
§ 1 概述	57
§ 2 酸蚀镀膜法	59
§ 3 溶液水解镀膜法	66
§ 4 气态镀膜法	69
§ 5 半导体表面氧化	77
第四章 氧化物薄膜的诸性能	82
§ 1 概述	82
§ 2 薄膜的物理性能	84
§ 3 薄膜的化学性能	101
§ 4 薄膜的光学性能	108
第五章 氧化薄膜的镀制	129
§ 1 概述	129
§ 2 化学镀单层膜	135

IV

§ 3	化学镀双层膜	139
§ 4	化学镀三层膜	142
§ 5	大面积镀三层增透膜	152
§ 6	紫外增透膜	161
§ 7	红外增透膜	163
第六章 电热膜的制备		167
§ 1	概述	167
§ 2	二氧化锡电热膜的形成原理及性能	168
§ 3	二氧化锡电热膜的制备	172
§ 4	其他类型的电热膜	180
§ 5	电热膜的电极制造	182
第七章 三防薄膜的制备		186
§ 1	概述	186
§ 2	聚苯乙烯薄膜	193
§ 3	聚甲基丙烯酸甲酯薄膜	200
§ 4	氟有机聚合物薄膜	202
§ 5	硅有机聚合物薄膜	207
§ 6	硅酸盐玻璃酸蚀石蜡处理	214
附录		220
表 1	有机聚合物薄膜的性能及其获得方法	220
表 2	无机化合物薄膜的性能及其获得方法	222
表 3	有机硅化合物薄膜的性能及其获得方法	227

引 论

随着科学技术的飞速发展，薄膜技术获得了进一步的提高。特别是近二十年来，薄膜技术在各个技术和科学领域得到了广泛的应用。例如，光学、光谱学、电子技术、原子物理、宇宙技术、半导体技术等领域中都广泛地采用了薄膜元件。

应当承认，今天的薄膜技术，首先是从光学领域开始发展，然后逐渐扩大发展到其它技术领域。用于光学中的薄膜称为光学薄膜；用于电学中的薄膜称为电学薄膜。本书主要论述的是前者。

目前，获得光学薄膜的方法很多，但就其获得原理而言，不外乎下述两种：一是以物理为基础的真空镀膜法（包括阴极溅射法）；二是基于成膜物质在镀件表面上相互间化学反应的化学镀膜法。

如果要追溯光学薄膜发展历史的话，可以认为，光学薄膜的发展是从化学镀膜开始。远在一八一七年，夫琅和费（J. Fraunhofer）用酸溶液浸泡玻璃的方法，在其表面上获得了增透膜。事过七十四年，即一八九一年，泰勒（D. Taylor）全面研究了光学零件表面自然成膜的化学原理，并采用醋酸溶液浸泡光学玻璃表面的方法获得了具有一定光学厚度的薄膜，为以后的化学腐蚀镀膜奠定了基础。

几乎与泰勒同时，艾奇逊（Acheson）也开始从事真空镀膜的试验工作，他于一八九二年首先在真空中蒸发金属铝获得铝膜。由于当时尚未出现适用的真空泵，这种试验仍处于初级阶段。直到二十世纪三十年代以后，由于出现了与以前无法比拟的真空系统，才使真空镀膜做为一种光学加工工艺用于光学仪器制造工业。那时，真空镀膜的种类型限于一些金属反射膜、增透膜、分光膜和高反射膜等，所用的膜料也有限，至于各种干涉滤光膜的

镀制那是一九三九年以后的事情。

化学镀膜在二十世纪初叶就得到了迅速的发展，由酸浸镀膜法发展到羟氧基有机物溶液水解镀膜法。当时在真空镀膜技术水平还较低的情况下，化学镀膜为光学工业做出了贡献。五十年代以后，由于真空技术空前发展，使真空镀膜水平得到了迅速的提高，特别是随着电子无线电技术的发展为真空镀膜技术提供了新的蒸发源和先进的膜厚监控装置，将真空镀膜技术推向一个更高水平，出现了真空镀膜取代化学镀膜的 trend。特别从六十年代以来，一些国家发展了单一的真空镀膜技术，化学镀膜已完全为真空镀膜所代替。更多的国家由于光学工业的发展历史较短，在光学工业中一开始就采用了真空镀膜法，这可能是目前大多数国家采用单一真空镀膜的基本原因。

但是，和真空镀膜技术一样，近十几年来化学镀膜并未停滞不前，它同样获得了不断的提高和发展。在新的镀膜溶液、多层膜系、较可靠的膜厚控制方法以及对成膜原理和薄膜性能等方面都进行了深入的研究，并取得了显著的成果。

目前，用于化学镀膜的材料很多，既可以采用电介质、半导体、金属、有机物和硅有机聚合物；也可以采用无机化合物，如：氧化物、硫化物、硒化物和硝化物等。上述物质所形成的薄膜有些可以在一定程度上透过较宽的可见光谱区域，有些仅透过特定的光谱区，如某一波段的可见光、紫外光、红外光或无线电波。

我们知道，薄膜的主要作用是赋予镀件本身所不具有的光学、化学、电学和机械性能。在现代技术中它已经成为一个不可缺少的领域。

用化学镀膜法所得到的不同成分和性质的薄膜可以用于超高频、电子、无线电、半导体技术，还可以用来制造各种光电池和辐射接受器等。

这里应当指出，磁性薄膜对发展新的技术领域的作用。这种薄膜物质的磁性与同类块状物相比较有一系列特殊性能，它可以

做为电子计算机的记忆和逻辑元件。

在半导体技术中，在硅、锗、砷化镓或其它半导体材料表面上镀制电介质惰性薄膜可以防止向半导体内扩散有害杂质；或者相反，用来取得一定的选择性杂质扩散，以提高半导体元件的性能。

在近代工业中经常需要使所采用的玻璃、陶瓷和其他一些材料制成的元件具有一定的憎水性能，即在使用中不为水、酸、碱溶液和其他有机溶液所润湿。为了达到上述目的，只要在这些元件表面镀上一层具有憎水性能的薄膜即可。这种薄膜的作用是为了保持镀件的透明度和其他光学性能，在特恶劣的气候条件下保持仪器的工作可靠性以及延长其使用寿命。作为憎水层材料通常采用硅有机化合物、氟有机聚合物、酯类和某些蜡类有机物质。

憎水层对医用仪器和器皿也有一定作用。例如，采用硅烷基憎水薄膜可以促使各种玻璃量具、玻璃管和其他玻璃器皿迅速和彻底除掉液体。

目前在运输工业、航空工业和光学仪器工业中广泛采用透明电热薄膜，它可以把玻璃一类的电介质表面变成导电表面，以便制成防雾和防霜等观察玻璃窗。此种透明电热膜做为加热元件还可以用在各种化学器具中，如精馏塔、搪瓷精馏器和各种浴槽；在利用太阳能技术中用来做为冷光膜、滤光器或隔热板；还可以做为电镀槽的电极，以便沉淀得到特别纯的金属或在电容器中做为透明电极之用。这种电热膜还可以从各种仪器的玻璃壁上清除静电荷，补偿绝缘的电压梯度。这种电热膜除采用由高温分解方法获得的二氧化锡膜外，还可以使用诸如氧化铟、氧化镉、氧化铈、氧化锌、氧化钨、氧化钼、氧化钒和氧化硅等，并加入一定量的银、金、硫化镉、硫化铜、硒化物和磷化铜等。

近来，在各国建筑业中广泛采用了大面积玻璃窗外观结构，这就提出了寻找防止室内过度光照热以及玻璃色调修饰等课题。实践表明，采用钴、铁、镍、锡和一些其他金属无机盐类制成的薄膜可以顺利解决上述课题。采用上述盐类水解或高温分解法在

玻璃上获得了相应的氧化物薄膜。对这种薄膜的主要要求是应具有较高的硬度和与基底表面的结合能力,并具有美观悦目的颜色。为此,有时要采取各种不同化合物组成的多层膜系。对太阳防护膜则要求尽量多透过可见光,而对 $\lambda = 0.9 \sim 2.2$ 微米辐射光谱具有高吸收性能。为此,在薄膜主要成分中加入补充的氧化物,如,在氧化钴薄膜中加入一定量的镍、锰、铜、钒、钛、锑、锆、钽和铁的氧化物。做为成膜盐类可以采用氯化物、乙酸盐、乙酰丙酮和羟氧基化合物。这些化合物均在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 下分解。

薄膜在光学工业上的用途是众所周知的,这里不再赘言,有关这方面的情况将在有关章节中阐述。

在四十至五十年代,酯类水解镀膜法所用的镀膜溶液主要是硅酸乙酯 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和钛酸乙酯 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,而近十几年来已经发展到十几种镀膜溶液。例如: $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{ZrCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 等。这些酯类水解成膜所用的溶剂(工作液体)与 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 一样多为乙醇。上述溶液的水解可以得到锗、锡、锆、铌、钒和钽等六种元素的氧化物薄膜。

化学镀膜的应用范围在不断发展和扩大,如果说最初主要是为了增加玻璃零件的透光率,镀制一些单层、双层和三层增透膜,以及光学系统所需要的单层和三层分光膜的话,那么,从六十年代开始在光学加工工艺中则又出现了化学镀多层分光膜、高反射膜、偏振膜、干涉滤光膜以及各种保护膜。其光谱工作区域从紫外、可见直到红外光区域。例如,十一层化学镀 $\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2$ 高反膜,白光(积分)反射率可达 $91 \sim 98\%$;每层膜的反射率与其干涉颜色相对应(见表1)。

用 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 乙醇溶液镀制的 TiO_2 和 SiO_2 膜系的窄带滤光膜如图1所示。

这里应当指出,与真空镀膜相比较,采用化学镀制多层膜在工艺上是比较困难的,特别是在镀制多层红外膜时尤其如此。

表 1 多层高反射膜光学性能与层数的关系

层数	积分反射率%	相对应的干涉颜色
1	20~25	淡黄色
2	4~7	蓝紫色
3	46~52	浅绿黄色
4	26~25	浅灰黄色
5	60~70	浅绿黄色
6	46~56	浅黄绿色
7	70~78	绿黄色
8	55~64	浅黄绿色
9	80~85	绿黄色
10	65~78	黄绿色
11	91~98	绿黄色

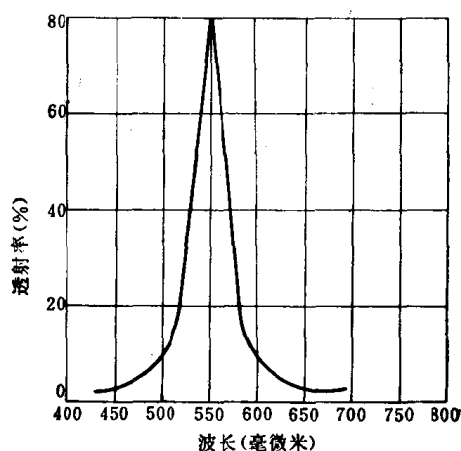


图 1 化学镀窄带滤光膜光谱曲线

在实际工作中，为了获得化学镀多层膜，第一，必须考虑中间加热，即每镀完一层或数层膜后要进行加热脱水，然后再镀。第二，对浓度比较高的镀膜溶液必须采用多次镀制方法；在多层膜系中如果需采用 15% 的硅酸乙酯溶液，那么为了顺利成膜就必须用浓度 5% 的硅酸乙酯溶液镀三次。由此可见，对多层膜系采用化学镀法就工艺复杂性而言，在生产中是不可取的，因为在此种情况下采用真空镀膜则是十分方便的。但是，就单层、双层、

三层直至五层膜而言,化学镀膜的效率并不低于真空镀膜,甚至高于它。实际工作表明,化学镀单层或双层膜,一人一班八小时可以镀 300~400 个面,工作数量主要取决于镀件的光洁度等级和尺寸大小。鉴于烘膜可以不用人照管,因此化学镀膜的效率一般高于真空镀膜。此外,化学镀膜良品率亦高于真空镀膜,因为前者在操作过程中可以随时检验成膜的质量,如不符合要求即可擦掉重镀。

就镀单、双和三层增透膜和分光膜而言,化学镀膜较真空镀膜具有下述优越性:

1) 所用设备(化学镀膜机)简单,造价低廉,故镀膜成本低。

2) 由于镀膜溶液水解过程所产生的薄膜与玻璃表面以及各层之间为化合键结合,因此,膜层的附着力强,本身的牢固性好。

3) 水解所形成的氧化物薄膜(TiO_2 和 SiO_2) 在可见光的短波区域吸收小,所以采用化学镀增透膜可以在短波区得到最高透射率。这对在整个可见光谱区域工作的增透膜来说是十分重要的性能。

我们曾对国内外制造的彩色摄象机镜头上的增透膜做了测量比较,证明化学镀所获得的三层增透膜比真空所镀的同样膜系为好,特别在可见光的短波区表现得尤为显著(见图 2)。

这里应当指出,无论采用化学还是真空镀膜所得到的三层膜系,当测量单独零件时,其反射率在 400~650 毫微米范围内均达到 0.5% 左右,但镜头总装后的测量结果表明,其光谱透射曲线在上述区域并不平滑,特别是在短波区透过较低。由此可见,对增透膜仅仅测量膜系的残余反射率显然是不全面的,因为这一参数不可能全面反映出薄膜和玻璃本身的吸收。

实际工作证明,光学玻璃的光吸收是一个非常重要的参数,特别是一些高质量的光学物镜对所用光学玻璃光谱透射率的要求是十分严格的。如高质量的电影摄影机、照相机以及彩色摄相机镜

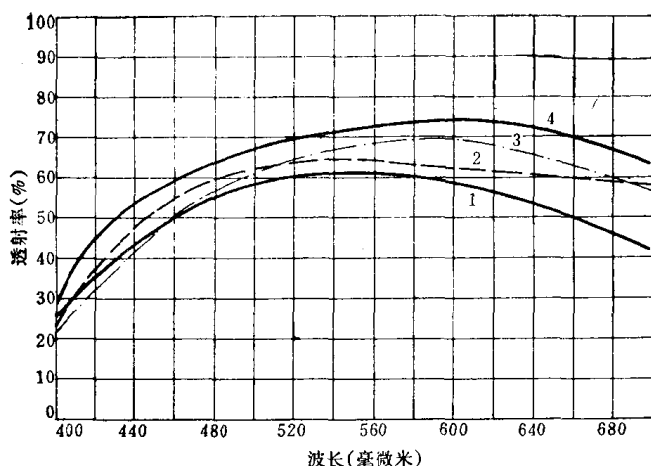


图2 彩色摄像机镜头化学镀和真空镀三层增透膜光谱透射曲线(实测)

1—设计曲线；2—日本卡依镜头曲线；3—国产镜头真空镀三层增透膜曲线；4—国产镜头化学镀三层增透膜曲线。

头均要求在可见光谱的短波区($\lambda = 400$ 毫微米左右)有尽量高的透射率, 这是保证实现彩电系统的各项技术指标所必需的条件之一。为了达到上述要求, 除进行必不可少的镀宽带高增透膜之外, 另一个最重要的因素是所用的光学玻璃本身的光谱透射率, 特别是 $\lambda = 400$ 毫微米左右的短波区的透射率。在实际工作中发现, 同一种牌号的光学玻璃, 由于炉号不同, 其短波区域的透射率有着十分悬殊的差别。例如, 国产的同一牌号的ZF5 光学玻璃, 在短波区的透射率相差达 20% 左右, 而在较长光谱区则基本一致(见图 3), 这种现象是每个光学工作者所不能忽视的。因此, 在为高质量镜头选用光学玻璃时必需首先考虑到这个技术要求, 正因为如此, 国外有一些光学仪器厂对某些特殊玻璃, 如特重火石或镧系玻璃是由本厂熔炼实验室自己生产, 如以制造“莱克”照相机著名的西德莱茨光学厂就是如此。

从图 3 中可以看出同牌号的光学玻璃对短波有不同程度的吸收, 只有选用短波透射率高的玻璃才能得到预期的结果, 否则, 只着眼于增透膜的透短波区的性能是不够的。

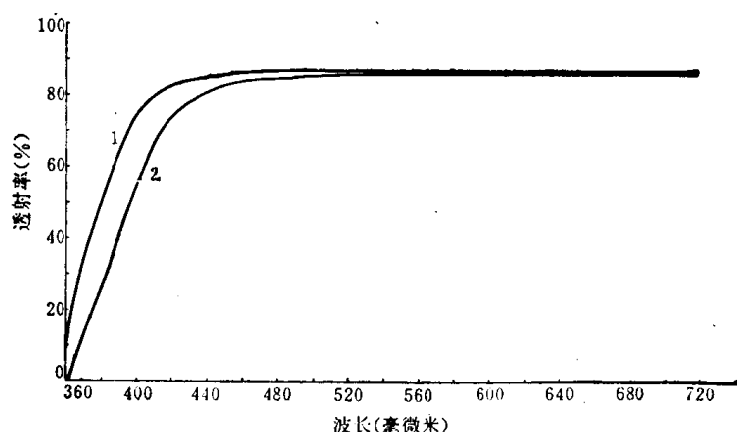


图3 ZF5光学玻璃光谱透射曲线
1—无色的ZF5玻璃；2—略带微黄色的ZF5玻璃。

最后，当谈到薄膜在短波区域的光吸收时，不可否认，近几年来由于真空镀膜技术发展很快，故不能排除用真空方法获得超低吸收增透膜的可能性。

4) 生产效率高，特别是零件良品率超过真空镀膜。

5) 便于清擦镀件表面，较真空镀膜手工清擦效率高。

6) 易得到非 $\frac{\lambda}{4}$ 膜系。在镀膜中可以利用不同的溶液获得不同厚度的薄膜，其膜厚精度不受前一层或前几层积累误差的影响。

7) 所获薄膜的折射率在1.44~2.2范围内，可以用两种溶液的不同混合比任意选择。

化学镀膜不足之处是手工操作多，在一定的程度上受工作室室内温湿度的影响；成膜厚度监控不能实现自动化。实际工作表明，后两个缺点可以靠熟练的操作技巧和丰富的工作经验予以补偿。例如，可以利用工作室室内恒温恒湿或调节所用溶剂的浓度（含水量）来消除温湿度的影响；用调整镀膜溶液的浓度、转速和准确地观察成膜的干涉颜色来保证膜层的光学厚度。一个有一般经验

的操作者，要获得反射率为0.5%左右的三层增透膜并不是一件困难的事情。

从科学技术的发展史来看，一种技术取代另一种技术，主要看它是促进生产力的发展还是相反；此外，还要依据国家的具体技术和物质条件。综上所述，不难看出，采用化学镀增透膜（包括单层和三层分光膜）的优越性是真空镀膜所不具有的，特别是目前，我国光学工业中所使用的带电子枪的真空镀膜机数量尚不充足的情况下，化学镀膜的实际行动是不言而喻的。

在编写过程中，除了总结我们自己的工作经验外，主要参考了苏联绥科夫斯卡娅（Н. В. Суйковская）的《化学镀透明薄膜》一书和苏联《光学机械工业（ОМП）》杂志及其他方面的有关文章。

另外，书中所阐述的大面积化学镀膜工艺是我国的首创，是化学镀膜的一个新的发展，它为特大光学零件镀膜初步奠定了工艺基础。这项工作是在龚祖同和王大珩两位所长亲自领导和关怀下进行的。

最后，由于编者水平有限，书中舛误和不足之处在所难免，敬希广大读者批评指正。

编 者

第一章 镀膜设备与工装

化学镀膜的方法很多，主要有酸腐蚀法、水解法、氧化法（多用于半导体材料）、气相法、高温分解法和置换反应法。这些方法所用的设备和工装与真空镀膜相比是十分简单的。例如，酸蚀镀膜法只需要一个恒温电炉和几个耐酸碱的搪瓷盘；高温分解镀膜法所用设备是一个专门的加热炉；半导体氧化镀膜法是利用由几个管道和加热器组成的电炉设备。只有溶液水解镀膜法需要一台称为化学镀膜机的简单设备（见图1-1）。

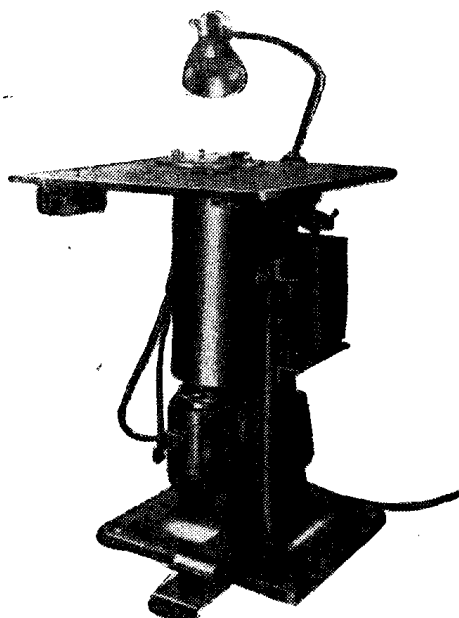


图1-1 国产化学镀膜机外貌

我国化学镀膜所用的机床类型繁多，但均为离心设备。镀件装夹在夹具中，夹具拧在带螺纹的主轴上。该机床的传动系统如

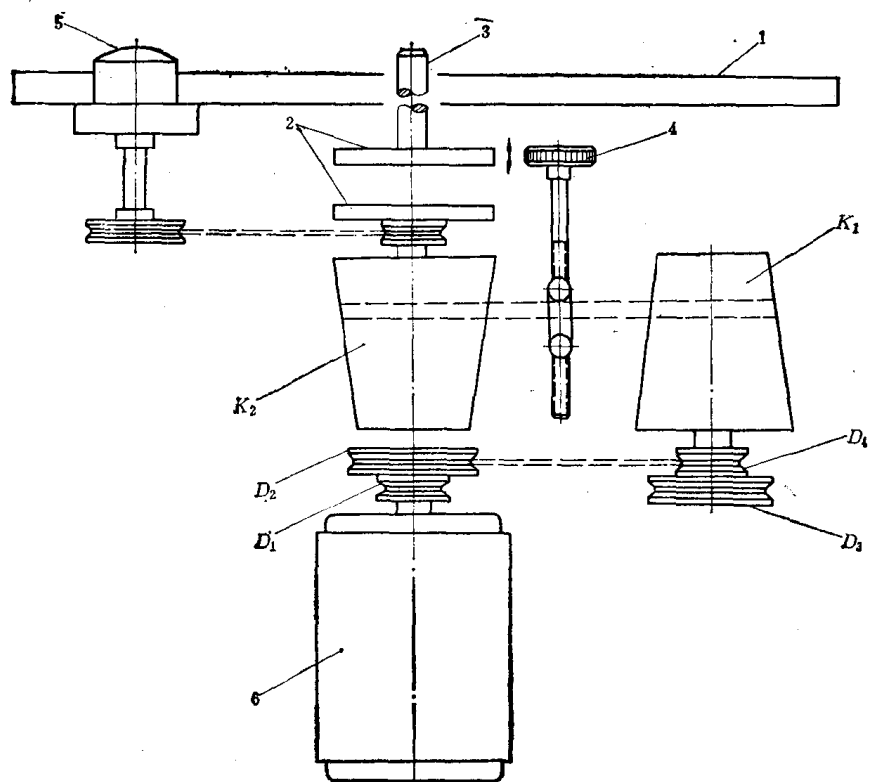


图1-2 化学镀膜机传动系统示意图

1—工作台；2—离合器；3—主轴；4—调速手轮；5—转速表；6—电动机，
 K_1 、 K_2 —变速锥体轴， D_1 ($\phi 60$)、 D_2 ($\phi 80$)、 D_3 ($\phi 58$)、 D_4 ($\phi 38$)—变
 速皮带轮。

图 1-2 所示。

机床的主轴 3 与传动系统之间有脚踏离合器 2 相联，离合器的上半部分与脚动板(图中未表示出)用细钢丝绳联接，可做上下移动(以箭头表示)，依此进行离合活动。机床的中心下方安装一个电动机 6。6 的转动轴上有两个皮带轮 D_1 和 D_2 。在机床的中部有一个金属锥体轴 K_2 ，与它相对装有另一个相同的金属轴 K_1 ， K_1 的下端有皮带轮 D_3 和 D_4 。 K_1 和 K_2 形状、尺寸相同，但固定方向相反。皮带轮 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 是用来在较大范围内变速之用

(粗调), 从皮带轮的尺寸可知, 当 D_1 与 D_3 相联时, 机床为慢转速, D_2 与 D_4 相联时为快转速。金属锥体轴是用来在较小范围内调速(精调)。由于 K_1 相对于 K_2 是主动轴, 所以当 K_1 和 K_2 上的皮带向下时是加快转速, 向上时为减慢转速。皮带的上下移动用调速手轮 4 实现的。

机床主轴转速按下式计算:

$$n_i = n \cdot \omega_i \quad (i = 1, 2) \quad (1)$$

$$\omega_1 = \frac{D_1}{D_3} \times K = \frac{60}{58} \times K = 1.04 \times K = 1.55 \sim 0.68$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1.5 \sim 0.66$$

$$\omega_2 = \frac{D_2}{D_4} \times K = \frac{80}{38} \times K = 2.1 \times K = 3.15 \sim 1.39$$

式中: n ——电动机转速 2700 转/分; ω_1, ω_2 ——传动比;

K ——锥体轴传动常数;

D_1, D_2, D_3, D_4 ——皮带轮直径。

将上述数据代入公式(1)便可得出机床主轴的最大转速 n_2 和最小的转速 n_1 :

$$n_1 = 2700 \times \omega_1 = 1836 \sim 4185 \text{ 转/分}$$

$$n_2 = 2700 \times \omega_2 = 3753 \sim 8505 \text{ 转/分}$$

由上式可以看出, 在镀膜中如果要较大变动转速则需改换皮带轮; 如果是在较小范围内变速, 利用调节手轮上下移动锥体轴上的皮带即可。

对化学镀膜机的主要技术要求: 1) 主轴转动平稳, 基本上应无跳动; 2) 为了得到精确膜厚和操作方便, 主轴应是无级变速, 转速一般以 2000~10000 转/分为宜; 3) 主轴起动和停止迅速; 4) 电动机的噪音要小; 5) 所用电源应稳定, 以确保在镀膜过程中电动机转速稳定, 这对于取得良好的工艺重复性非常重要。

图 1-1 所示的化学镀膜机其主要优点是采用机械无级变速从而使转速稳定; 由于采用了脚踏离合器从而保证了起动迅