

〔列支敦士登〕 H. K. 普尔克尔 著

玻璃镀膜

科学出版社

玻 璃 镀 膜

〔列支敦士登〕 H. K. 普尔克尔 著

仲永安 谢于深 吴子似 译

青永斌 张玉清 校

内 容 简 介

本书是一本关于镀膜,特别是玻璃镀膜的专著。书中论述了玻璃的成分,衬底表面的清洁处理,膜与衬底的结合,膜的制备方法,膜的厚度,膜的性质以及玻璃镀膜的应用;反映了当前薄膜研究的重要进展,并指出了尚待解决的难题。书中列有大量参考文献。

本书可供大专院校有关专业师生及有关科技人员阅读。

Hans K. Pulker
Coatings on Glass
Elsevier Science Publishers B.V.

玻 璃 镀 膜

【列支敦士登】H. K. 普尔克尔 著

仲永安 谢于深 吴予似 译

青永斌 张玉清 校

责任编辑 荣毓敏 王 旭

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988年5月第一版 开本:850×1168 1/32

1988年5月第一次印刷 印张:15 5/8

印数:平 1—2,000 插页:精 2

精 1—1,700 字数:404,000

ISBN 7-03-000622-4/O·164 (平)

ISBN 7-03-000625-9/O·166 (精)

定价:平 装 4.80 元

布面精装 6.30 元

出版者的话

薄膜材料在科研、生产和生活中的应用日益广泛,并以其优越的特性吸引着众多的科技工作者。本书从玻璃镀膜技术出发介绍了当今研究薄膜的各技术领域,并着重论述了膜与衬底的结合问题,这是目前一些有关薄膜技术的著作中较少介绍的一个方面。本书前五章着重从玻璃的物理性质、化学成分、表面性质以及膜与衬底之间的关系等方面进行了详细的分析和介绍;后四章着重介绍了薄膜的表面研究和膜结构研究,反映了当前薄膜研究的另一个重要方面,即已从宏观研究深入到原子尺度的微观研究。

将此书介绍到我国,对我国广大科技工作者,特别是薄膜技术工作者无疑是十分重要的。起初我们约请谢于深同志翻译此书,此后我们又接到原作者委托仲永安、吴予似同志翻译此书的要求,为尊重原作者的意愿,我们也接受了仲永安、吴予似同志的译稿。经编辑加工,取两份译稿之长,综合成现在出版的译文。仲、吴手稿经青永斌、张玉清同志校阅,廖吉甫同志作过部分修改。限于水平,疏漏之处在所难免,热忱希望读者予以指教。

中 译 本 序

固态薄膜是固体物理和固体化学领域中的年轻分支。固态薄膜与玻璃衬底或其它无定形材料衬底甚至晶体材料衬底的结合能产生很有意义的特性。今天，薄膜在光学器件和光电器件技术中已经十分重要。在《玻璃镀膜》这本书中，我写了关于玻璃和薄膜的概论、它们的制备、性能和实际应用等方面的内容。本书1984年由 Elsevier Science Publishers 出版，1985年和1987年先后两次重印。中译本1988年由科学出版社出版。

感谢本书的译者和校者，他们对薄膜方面的研究工作十分熟悉，完全能够胜任本书的翻译工作。

最后，相当重要的是，科学出版社使《玻璃镀膜》的中译本得以与广大的中国薄膜工作者见面，我由衷地感到高兴，在此谨向科学出版社致以诚挚的谢意。

H. K. 普尔克尔
(Balzers)

1988年1月

献 词

这本专著献给三位杰出人物——他们对用物理方法真空制备薄膜工业的发展和传播起了决定性作用。

Max Auwärter 教授、博士

Balzers 公司的创立者和首任总裁

Albert Ross 博士

Balzers 公司总裁,已退休

Otto Winkler 博士

Balzers 公司经理,已退休

不久以前, Max Auwärter 庆祝了 75 岁生日, Albert Ross 庆祝了 70 岁生日,我愿借此机会向他们两位致以最良好的祝愿。衷心感谢 Otto Winkler 对本书的编写提供的许多宝贵建议。

H. K. 普尔克尔

前 言

物理学家、化学家和工程师们为了开展研究工作需要更多地了解薄膜,或希望采用这种特殊形式的固体材料来达到自己的研究目标,《玻璃镀膜》论述这方面的内容,而且提供了丰富资料。

作者将其二十多年对薄膜精心研究的理论和实际经验,进行整理发表,十分可贵。他一直关注影响薄膜最终形成的所有环节,因而能够非常彻底地描述各种类型玻璃衬底的特性,论述那些涉及到表面物理的某些十分困难的问题。

生产玻璃的方法多种多样,生产工艺和化学成分决定着一种玻璃对周围介质抗腐蚀的能力。玻璃表面精加工也有不同的方法,这一因素与上述两种因素一起决定着表面特性。除无机玻璃外,还涉及到有机玻璃和塑料。

目前,制备薄膜有两类最佳方法:化学蒸气淀积和真空中物理蒸气淀积,物理蒸气淀积又包括三种主要技术,即溅射、蒸发和离子喷镀。本书对这些都进行了详细讨论。正是由于作者有丰富经验,所以能提供许多有价值的提示,告诉你如何利用恰当的真空技术产生一种具有预期残余气压的真空。他还研究了薄膜的力学和光学性质,以及膜厚的测量方法,这些也在书中反映出来。同时还提供了研究复杂膜系的计算方法的资料。严谨的计算和极其精确的测量,是用计算机控制镀膜系统制备薄膜的基础。

薄膜的应用在这本书中占有重要地位,作者所在公司以其薄膜产品闻名于世界。

总之,本书是科学家为科技人员编写的以玻璃和薄膜为主题的专论,其内容远超出书名所指出的范围,起到填补这方面技术文献空白的作用。

M. Auwärter

序 言

Hans K. Pulker 是我极为敬仰的一位挚友，他也是一位薄膜工作者，因其严谨与独创的科学工作而享有国际声誉。当我得知他正在写一本关于玻璃镀膜的书时，感到十分高兴。我非常荣幸而乐于为此书写序，这样我也就算为这一重要而兴旺的领域中的一本基础性著作做了一件事情。

我们这些在薄膜领域工作的人，在镀膜工艺上曾经有过较多的一时难以解释的失败和教训，这些失败往往涉及已经充分研究过的、在一段时间内行之有效的技术。虽然我们是严格按照标准工艺进行试验，但突然出现镀层不再与衬底粘附的情况，或在仔细制备的衬底上的镀层中出现污斑，有时本应是低吸收，却呈现高吸收或雾状散射现象。有时，甚至这些现象会隐伏下来，经过一段较长时间，部件已被顾客使用或已装在光学系统中时才表现出来。我只对光学镀膜加以评论，因为这是我自己从事的领域，但类似的问题也困扰着其他方面的薄膜工作。对于诸如此类的困难，除了抱怨天气之外，往往以运气不佳作为理由，人们甚至能在镀膜车间看到祈求好运的符标。

在过去的十年中，情况已经发生了很大的变化。虽然仍有许多搞不清楚的问题，但逐渐对支配这种现象的那些复杂的物理学和化学因素有了了解。当研究薄膜时，我们习惯于采用一种宏观尺度，在制备薄膜时，主要考虑的确实也是它的宏观性质。然而，这些宏观性质完全由膜的微观结构确定，而且，仅当我们着手去了解原子尺度的微观结构及与其关联的物理学和化学时，我们才能理解问题的根源并开始克服它们，从而取得进展。

膜和衬底是由相邻原子之间的短程力即键结合在一起的。膜的力学性质，包括它们的内应力，归根结底是由这些键及其与微

观结构的相互作用确定。在表面处膜的特性，会因含有的微量杂质而被极大地改变，且一个分子层的污染物就可以完全阻碍它们。吸附对薄膜是一个特别重要的过程，也必须在原子尺度上来理解它。

我们对膜系的了解，必须从淀积膜的衬底表面的本性开始。玻璃表面(这是本书的主题)因玻璃本身的复杂性质而特别复杂。由于微量污染就会造成严重影响，所以清洁是极为重要的。本书相当多的章节专门讨论这些课题，接着还对薄膜淀积工艺，测量技术及表示特征，膜的基本性质和光学镀层等，都系统地作了广泛而生动的介绍。

Hans K. Pulker 本人在提高我们对薄膜物理学和化学的认识方面，在薄膜淀积工艺方面，都作出了显著的贡献。这个研究课题内容极广，文献众多而且分散在许多不同学科的杂志中，想知道研究工作应从何处着手并非易事。我相信，这本书的出版，将会改变这种困难局面。

H. A. Macleod

作 者 序

当 Elsevier 科学出版公司第一次约我写一本关于玻璃镀膜的书时,我有点犹豫,因为工作量太大。后来,当我仔细检查了自己所收集的有关玻璃和薄膜的文献资料,并认真考虑了 Balzers 公司 (Balzers AG) 及苏黎士的瑞士联邦技术研究所两家的科学图书馆收藏的有价值的有关资料之后,我改变了主意。

1982 年年底以前, Balzers 公司的总裁 A. Ross 博士鼓励我起草撰写计划,他的继承人 G. Zinsmeister 博士继续支持我,于是我接受了出版公司的约稿。

现在这本书中的许多材料,原来是为奥地利因斯布鲁克大学物理化学研究所的讲座准备的。由于本书篇幅所限,把一些初级资料删去了,充实以新信息和详细的工艺技术,因而所论及的课题全面。本书不是要发表某些特定方面的深入研究成果,而是提供有充分根据的背景材料,使在这些领域的专家和新参加者,可以按各自的研究兴趣向各个方向发展。

第一章为引言,介绍玻璃和薄膜的发展历史,第二至四章试图介绍玻璃的最新知识,特别提到结构和成分这类因素及它们对材料性质的影响。衬底表面的条件在镀膜过程中的重要性占居首位,因而对玻璃表面的制备、清洁和性质作了广泛的介绍。除无机玻璃外,也对有机玻璃和塑料进行了讨论。

玻璃与薄膜之间早已存在着紧密的联系,玻璃上镀膜在科研和工业生产都需要。在工业镀膜中,最重要的要求是镀层与衬底必须良好地粘附,特别是处于极端环境下就更为重要。这个专题在第五章阐述。

有许多化学的和物理的方法能够用于在各种衬底上制备出性能具有可重复性的薄膜。这些成膜方法也可分为湿法和干法两大

类。某些方法是在正常大气压的空气中淀积，或在保护气体下淀积，也有的是在真空条件下淀积的。但并不是所有这些方法都适合于在玻璃衬底上镀膜，因为玻璃都是绝缘体，而且许多无机玻璃以及实际上所有的有机玻璃热稳定性都比较低。第六章论述各种适当的镀膜方法和设备。

第七章介绍测定膜层厚度和淀积率的各种方法。

薄膜通常具有与其体积相比来说是很大的表面，这样大的表面往往对膜的性质有很大影响。用各种不同方法淀积的膜的宏观结构、微观结构、化学成分、力学和光学性质等，都在第八章介绍和讨论。

最后，在第九章论述玻璃上的薄膜的工业和科研应用问题。

本书的参考文献目录只是一个选编。所引用的参考文献主要是第一手研究资料，但也列出了一些有参考价值的综述评论文章和书籍。

感谢 M. Auwärter 教授、博士，A. Ross 博士（Balzers 公司）以及 H. Dislich 博士（Schott 玻璃工厂）的有益讨论和宝贵意见。

还要感谢其他各公司和研究所的科学家和技术人员对作者的支持，他们提供了许多有价值的图表和资料。在此需要特别提出的是：Ian Seddon 博士（美国加利福尼亚 Santa Rosa 光学镀膜实验技术有限公司），G. Kienel 博士和 Ing. G. Deppisch（联邦德国科隆 Leybold Heraeus 股份有限公司），K. Deutscher 博士（联邦德国韦茨拉尔 Leitz），H. Bach 博士（联邦德国美因茨，Schott），F. Geotti-Bianchini 博士（意大利穆拉诺-威尼斯，Stazione Sperimentale del Vetro），C. Misiano 博士（意大利罗马 Selenia SpA），R. W. Hoffman 教授、博士（美国俄亥俄州克利夫兰 Case Western 预备大学），R. Th. Kersten 教授、博士（柏林技术大学），H. A. Macleod 教授、博士（美国亚利桑那州 Tucson，亚利桑那大学光学科学中心），E. Pelletier 博士（法国马赛，国立高等物理学校）。

作者更要感谢在本书编写过程中许多朋友和同事所给予的热情帮助。特别要感谢 O. Winkler 博士, E. Ritter 博士, G. Tra-
besinger 博士和 H. A. Macleod 教授, 他们对手稿进行了认真的
阅读并提供了建设性的意见。感谢 W. Frischknecht 先生(列支
敦士登瓦杜兹的 Fri-Grafik) 绘制了大量图表, 感谢 L. Hilty 夫
妇(列支敦士登的 Schaan 印刷所)为书稿制作了图片。

最后还要对阿姆斯特丹的 Elsevier 科学出版公司全体职员
的帮助表示感谢, 对 A. Ruhe-Lodge 夫人, K. O'Day 小姐和
A. J. Perry 博士进行文字润色致以深切的谢意。

H. K. 普尔克尔

目 录

第一章 引言和历史.....	1
第二章 无机玻璃和有机玻璃的成分、结构和性质.....	7
2.1 形成玻璃的无机材料	7
2.1.1 微晶理论	9
2.1.2 无规网络理论	9
2.1.3 相分离,脱玻作用	10
2.1.4 形成玻璃的有机材料	12
2.1.5 聚合物的结晶和无定形行为	13
2.2 无机玻璃和有机玻璃的热行为	13
2.3 无机玻璃和有机玻璃的力学性质	16
2.4 无机玻璃和有机玻璃的化学性质	16
2.5 电性质	18
2.6 光学性质	20
2.7 透紫外和红外的材料	23
2.8 光色玻璃	26
2.9 玻璃陶瓷	30
第三章 表面性质.....	35
3.1 表面的特性	35
3.1.1 表面结构	36
3.1.2 表面的化学成分	37
3.1.3 表面能	39
3.1.4 表面形貌	41
3.1.5 固体-气体及固体-固体间的相互作用	42
3.2 玻璃表面的制备	46
3.2.1 拉伸和浇铸	46
3.2.2 模压和造型	47
3.2.3 研磨和抛光	48

第四章 衬底表面的清洁处理	53
4.1 清洗方法	54
4.1.1 用溶剂清洗	54
4.1.1.1 擦洗和浸洗	55
4.1.1.2 蒸气脱脂	56
4.1.1.3 超声清洗	56
4.1.1.4 喷射清洗	57
4.1.2 加热和辐照清洗	58
4.1.3 剥去喷漆涂层清洗	59
4.1.4 放电清洗	59
4.1.5 清洗程序	61
4.1.6 有机玻璃的清洗	62
4.2 控制表面清洁程度的方法	62
4.3 清洁表面的保持	64
第五章 玻璃和薄膜	66
5.1 玻璃和薄膜之间的关系	66
5.2 衬底与膜之间的附着力	68
5.2.1 附着力的测量方法	70
5.2.1.1 力学方法	71
5.2.1.2 非力学方法	74
5.2.2 粘附的原因	76
5.2.2.1 界面层	76
5.2.2.2 键合类型	78
5.2.3 影响附着力的参量	80
5.2.3.1 涂层和衬底材料	80
5.2.3.2 衬底制备	80
5.2.3.3 镀膜方法的影响	81
5.2.3.4 老化	81
5.2.4 附着力测量的实际情况	82
5.2.4.1 透明胶带试验	83
5.2.4.2 直接拉离方法	83
5.2.4.3 划痕方法	85
5.2.5 对附着力的最后说明	92

第六章 膜的制备方法	93
6.1 脱除方法	93
6.1.1 化学工艺	93
6.1.1.1 表面浸析	93
6.1.2 物理工艺	94
6.1.2.1 高能粒子轰击	94
6.2 附加方法	95
6.2.1 膜形成的化学工艺	96
6.2.1.1 从溶液中淀积金属膜	96
6.2.1.2 从溶液中淀积氧化物膜	98
6.2.1.2.1 浸入或沉浸镀膜	98
6.2.1.2.1.1 成膜,结构,光学和力学性质	98
6.2.1.2.1.2 镀膜过程	112
6.2.1.2.2 旋转镀膜	117
6.2.1.3 从溶液中淀积有机膜	118
6.2.1.4 低温下化学蒸气淀积	120
6.2.1.4.1 大气压 CVD 和低压 CVD	123
6.2.1.4.1.1 喷镀	123
6.2.1.4.1.2 大气压 CVD	128
6.2.1.4.1.2.1 化合物膜	130
6.2.1.4.1.2.2 金属膜	133
6.2.1.4.1.3 低压 CVD	137
6.2.1.4.2 等离子体活化 CVD 和光子活化 CVD	138
6.2.1.4.2.1 等离子体活化 CVD	138
6.2.1.4.2.2 光子活化 CVD	142
6.2.1.5 物理蒸气淀积	143
6.2.1.5.1 真空技术	145
6.2.1.5.1.1 真空泵	148
6.2.1.5.1.1.1 机械排气泵	148
6.2.1.5.1.1.2 扩散泵	152
6.2.1.5.1.1.3 分子泵	155
6.2.1.5.1.1.4 低温泵	160
6.2.1.5.1.2 高真空工艺系统	162

6.2.1.5.2	在高真空中通过蒸发和凝结淀积膜	170
6.2.1.5.2.1	蒸发	173
6.2.1.5.2.2	蒸气原子的能量、速度和方向分布及薄膜厚度的均匀性	177
6.2.1.5.2.3	能量和质量的效率	191
6.2.1.5.2.4	蒸发技术	194
6.2.1.5.2.5	气化物质粒子越过还原气氛传输	201
6.2.1.5.2.6	凝结和薄膜的形成	202
6.2.1.5.2.7	蒸发材料	205
6.2.1.5.2.8	蒸发设备	210
6.2.1.5.3	用阴极溅射法淀积薄膜	214
6.2.1.5.3.1	总的考虑	215
6.2.1.5.3.2	溅射阈值和溅射产额	222
6.2.1.5.3.3	其他粒子的溅出和射线的发射	227
6.2.1.5.3.4	离子注入	228
6.2.1.5.3.5	表面膜中的蚀变、扩散和离解	228
6.2.1.5.3.6	溅射率	229
6.2.1.5.3.7	粒子的速度和能量	230
6.2.1.5.3.8	角度分布	231
6.2.1.5.3.9	溅射材料的组成	231
6.2.1.5.3.10	气体放电	232
6.2.1.5.3.11	溅射中厚度均匀性和质量效率	244
6.2.1.5.3.12	溅射材料	247
6.2.1.5.3.13	溅射设备	248
6.2.1.5.3.14	蒸发与溅射的比较	250
6.2.1.5.4	用离子镀膜法淀积膜	250
6.2.1.5.4.1	离子镀的特性	252
6.2.1.5.4.2	离子镀的优点	254
6.2.1.5.4.3	离子镀的应用	257
6.2.1.5.5	反应淀积过程	261
6.2.1.5.5.1	一般考虑	262
6.2.1.5.5.2	反应蒸发	262
6.2.1.5.5.3	活化的反应蒸发	266

6.2.1.5.5.4 反应溅射	272
6.2.1.5.5.5 反应离子镀	273
6.2.1.5.6 等离子体聚合作用	275
第七章 膜的厚度	281
7.1 一般考虑	281
7.2 适用于所有类型薄膜的方法	284
7.2.1 干涉方法	284
7.2.2 探针方法	285
7.3 适用于 PVD 薄膜的方法	287
7.3.1 光反射和透射的测量	287
7.3.2 石英晶体振荡微量秤	290
7.3.3 采用质谱仪测量蒸气密度	298
7.4 监控技术的趋向	299
第八章 薄膜的性质	302
8.1 结构	302
8.2 微结构	313
8.3 化学成分	324
8.3.1 表面分析	324
8.3.2 深度剖面	327
8.4 力学性质	333
8.4.1 应力	334
8.4.2 硬度和磨损	345
8.4.3 密度	348
8.5 化学稳定性和环境的稳定性	350
8.6 薄膜的光学性质	351
8.7 电光材料及其性质	364
第九章 玻璃镀膜的应用	377
9.1 概论	377
9.2 光学膜系的计算	381
9.3 减反射镀层	385
9.3.1 单层减反射镀层	385
9.3.2 双层减反射镀层	388
9.3.3 多层减反射镀层	390