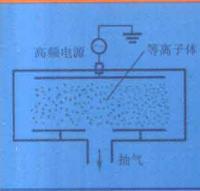




真空科学技术丛书

真空镀膜

李云奇 编著



化学工业出版社



真空科学技术丛书

真空镀膜

李云奇 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是本着突出近代真空镀膜技术进步，注重系统性、强调实用性而编著的。全书共 11 章，内容包涵了真空镀膜中物理基础，各种蒸发源与溅射靶的设计、特点、使用要求，各种真空镀膜方法以及薄膜的测量与监控，真空镀膜工艺对环境的要求等。本书具有权威性、实用性和通用性。

本书可作为从事真空镀膜技术的技术人员、真空专业的本科生、研究生教材使用，亦可供镀膜、表面改型等专业和真空行业技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

真空镀膜/李云奇编著. —北京：化学工业出版社，2011.12

真空科学技术丛书

ISBN 978-7-122-12780-8

I . 真… II . 李… III . 真空技术·镀膜工艺 IV . TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 228985 号

责任编辑：戴燕红

文字编辑：刘砚哲

责任校对：周梦华

装帧设计：史利平

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 20 1/4 字数 533 千字 2012 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：85.00 元

版权所有 违者必究

京化广临字 2012-21 号

丛书序

真空科学技术是现代科学技术中应用最为广泛的高技术之一。制备超纯材料需要超高真空技术，太阳能薄膜电池及芯片制作需要清洁真空技术，航天器空间环境地面模拟设备需要大型真空容器技术。真空科学技术已渗透到人们的教学、科研、生产过程、经济活动以及日常生活中的方方面面，人们普遍认识到了真空科学技术的重要性。

真空科学技术是一门涉及多学科、多专业的综合性应用技术，它吸收了众多科学技术领域的基础理论和最新成果，使自己不断地进步和发展。真空科学技术的应用标志着国家科学和工业现代化的水平，大力发展真空科学技术是振兴民族工业，实现国家现代化的基本出发点。

多年来，党和国家政府非常重视发展真空科学技术。大学设立了真空科学技术专业，培养高层次真空专业人才；兴办真空企业，设计、制造真空产品；成立真空科学技术研究所开发新技术，提高真空应用水平；建立了相当规模和水平的真空教学、科研和生产体系；独立自主地生产出各种真空产品，满足了各行业的需求，推动了社会主义经济的发展。

在取得丰硕的物质成果和经济效益的同时，真空科技人员积累了宝贵的理论认知和实践经验。在和真空科学技术摸、爬、滚、打的漫长岁月中，一大批人以毕生的精力，辛勤的劳动亲身经历了多少次失败的痛苦和成功的喜悦。通过深刻的思考与精心的整理换得了大量的实践经验，这些付出了昂贵代价得来的知识是书本上难以学到的。经历了半个世纪沧桑岁月，当年风华正茂的真空科技工作者均年事已高，霜染鬓须，退居二线。唯一的希望是将自己积累的知识、技能、经验、教训通过文字载体传承给新一代的后来人，使他们能够在前人搭建的较高平台上工作。基于这一考虑，在兰州物理研究所支持下，我们聚集在一起，成立了《真空科学技术丛书》编写委员会，由全国高等院校、科研院所及企业中长期从事真空科学技术研制工作的工程技术人员组成。编写一套《真空科学技术丛书》，系统的、完整的从真空科学技术的基本理论出发，重点叙述应用技术及应用的典型例证。这套丛书分专业、分学科门类编写，强调系统性、理论性和实用性，避免重复性。这套丛书的出版是我国真空科学技术工作者大力合作的成果，汇集了我国真空科学技术发展的经验，希望这套丛书对 21 世纪我国真空科学技术的进步和发展起到推动作用，为实施科教兴国战略做出贡献。

这套丛书像流水一样持续不断，是不封闭的系列丛书，只要有相关著作就可以陆续纳入这套丛书出版。《丛书》可供大专院校师生，科学研究人员，工业、企业技术人员参考。

这套丛书成立了编写委员会，设主编、副主编及参编人员、技术编辑等，由化学工业出版社出版发行。部分真空界企业提供了资助，作者、审稿者、编辑等付出了辛勤劳动，在此一并表示衷心感谢。

达道安
2012年03月22日

前言

《真空镀膜》是在 1990 年作者为高等工业学校教材而主编的《真空镀膜技术与设备》的基础上，吸取了国内外真空镀膜技术新发展，并按照《真空科学技术丛书》要求突出近代技术进步、注重系统、强调实用性、突出丛书指导思想而重新编写的。其特点：一是在真空镀膜概论中，将薄膜材料，影响固体表面结构、形貌及其性能的因素，镀膜工艺特点，薄膜特征，应用，真空镀膜发展及最新进展作了论述；二是在真空镀膜技术基础中，将真空镀膜物理基础，气体分子运动论的基本定理，气体的流动与流导，气体的物理吸附和化学吸附，真空镀膜低温等离子体基础，薄膜的生长与膜结构及影响因素作了论述；三是介绍了各种蒸发源与溅射靶，包括了各种蒸发源的设计、特点、使用要求及选材用公式、图表等；四是对照真空蒸发镀膜、真空溅射镀膜、真空离子镀膜、离子束沉积及离子束辅助沉积、化学气相沉积等方法，从原理到设备特点作了介绍；对薄膜的测量与监控，对薄膜形貌观察及其结构与组成的分析方法作了论述；五是对照真空镀膜技术中的清洁处理，重点讲述了真空镀膜设备污染物、真空镀膜材料基片的各种清洁方法、真空镀膜工艺对环境的要求，并附了真空镀膜设备通用技术条件等国家标准。本书的内容能提高读者在真空镀膜工程上解决实际问题的能力，是一本有一定深度及针对性，更有通用性的科技书籍。

本书可作为从事真空镀膜技术的技术人员、真空专业的本科生、研究生教材使用，亦可供镀膜、表面改型等专业和真空行业技术人员参考。

需要向读者说明的：(1) 该书第 1 章真空镀膜概论中 1.4.3~1.5.1，是由崔遂先高级工程师编写完成的；(2) 原手稿第 5 章 5.3.3 大面积连续式磁控溅射镀膜设备是由谈治信高级工程师编写完成的；(3) 第 11 章真空镀膜技术中的清洁处理是邱家稳完成编写的。

技术编辑谈治信对书稿进行了编辑加工，2009 年 7 月由丛书编委会达道安、杨乃恒、姜燮昌、徐成海、崔遂先、谈治信等专家进行了评审定稿。定稿后由邱家稳进行了校对。

本书在编写过程中，还得到了丛书编辑部崔遂先、曹艳秋、权素君等同志的大力支持，对他们所付出的辛勤劳动深表衷心的感谢！书中不妥和疏漏在所难免，敬请读者指出。

李云奇

目录

第1章 真空镀膜概论 1

1.1 概述	1
1.2 影响固体表面结构、形貌及其性能的因素	2
1.2.1 原子和分子构成固体物质	2
1.2.2 多晶体物质结构	2
1.2.3 材料受到的各种应力负荷	2
1.2.4 材料加工所带来的缺陷	2
1.2.5 基片表面涂敷硬质薄膜的必要性	2
1.3 真空镀膜及其工艺特点和应赋予涂层的功能	3
1.4 薄膜的特征	3
1.4.1 薄膜的结构特征	4
1.4.2 金属薄膜的电导特征	4
1.4.3 金属薄膜电阻温度系数特征	4
1.4.4 薄膜的密度特征	4
1.4.5 薄膜的时效变化特征	5
1.5 薄膜的应用	5
1.5.1 电子工业用薄膜	5
1.5.2 光学工业中应用的各种光学薄膜	6
1.5.3 机械、化工、石油等工业中应用的硬质膜、耐蚀膜和润滑膜	6
1.5.4 有机分子薄膜	6
1.5.5 民用及食品工业中的装饰膜和包装膜	6
1.6 真空镀膜的发展历程及最新进展	6
参考文献	7

第2章 真空镀膜技术基础 8

2.1 真空镀膜物理基础	8
2.1.1 真空及真空状态的表征和测量	8
2.1.2 气体的基本性质	9
2.1.3 气体的流动与流导	13
2.1.4 气体分子与固体表面的相互作用	15
2.2 真空镀膜低温等离子体基础	18

2.2.1 等离子体及其分类与获得	19
2.2.2 低气压下气体的放电	19
2.2.3 低气压下气体放电的类型	28
2.2.4 低气压下冷阴极气体辉光放电	28
2.2.5 低气压非自持热阴极弧光放电	36
2.2.6 低气压自持冷阴极弧光放电	37
2.2.7 磁控辉光放电	38
2.2.8 空心冷阴极辉光放电	40
2.2.9 高频放电	41
2.2.10 等离子体宏观中性特征及其中性空间强度的判别	42
2.3 薄膜的生长与膜结构	44
2.3.1 膜的生长过程及影响膜生长的因素	44
2.3.2 薄膜的结构及其结构缺陷	47
2.4 薄膜的性质及其影响因素	51
2.4.1 薄膜的力学性质及其影响因素	51
2.4.2 薄膜的电学性质	54
2.4.3 薄膜的光学性质及其影响膜折射率的因素	55
2.4.4 薄膜的磁学性质	55
参考文献	56

第3章 蒸发源与溅射靶

57

3.1 蒸发源	57
3.1.1 蒸发源及其设计与使用中应考虑的问题	57
3.1.2 电阻加热式蒸发源	57
3.1.3 电子束加热式蒸发源	62
3.1.4 空心热阴极等离子体电子束蒸发源	71
3.1.5 感应加热式蒸发源	74
3.1.6 激光加热式蒸发源	76
3.1.7 辐射加热式蒸发源	77
3.1.8 蒸发源材料	77
3.1.9 蒸发源的发射特性及膜层的厚度分布	80
3.2 溅射靶	86
3.2.1 溅射靶的结构及其设计要求	86
3.2.2 溅射靶材	87
参考文献	89

第4章 真空蒸发镀膜

90

4.1 真空蒸发镀膜技术	90
4.1.1 真空蒸发镀膜原理及蒸镀条件	90
4.1.2 薄膜材料	95
4.1.3 合金膜的蒸镀	102

4.1.4 化合物膜的蒸镀	103
4.1.5 影响真空蒸镀性能的因素	105
4.2 分子束外延技术	105
4.2.1 分子束外延生长的基本原理与过程	105
4.2.2 分子束外延生长的条件、制备方法与特点	106
4.2.3 分子束外延生长参数选择	106
4.2.4 影响分子束外延的因素	106
4.2.5 分子束外延装置	109
4.3 真空蒸发镀膜设备	111
4.3.1 真空蒸发镀膜机的类型及其结构	111
4.3.2 真空蒸发镀膜机中的主要构件	125
4.4 真空蒸发涂层的制备实例	130
4.4.1 真空蒸镀铝涂层	130
4.4.2 真空蒸镀 Cd (Se, S) 涂层	131
4.4.3 真空蒸镀 ZrO ₂ 涂层	133
4.4.4 分子束外延生长金单晶涂层	134
参考文献	136

第 5 章 真空溅射镀膜	137
5.1 真空溅射镀膜的复兴与发展	137
5.2 真空溅射镀膜技术	137
5.2.1 真空溅射镀膜的机理分析及其溅射过程	137
5.2.2 靶材粒子向基体上的迁移过程	142
5.2.3 靶材粒子在基体上的成膜过程	143
5.2.4 溅射薄膜的特点及溅射方式	144
5.2.5 直流溅射镀膜	147
5.2.6 磁控溅射镀膜	150
5.2.7 射频溅射镀膜	166
5.2.8 反应溅射镀膜	169
5.2.9 中频溅射与脉冲溅射镀膜	170
5.2.10 对向靶等离子体溅射镀膜	176
5.2.11 偏压溅射镀膜	177
5.3 真空溅射镀膜设备	177
5.3.1 间歇式真空溅射镀膜机	177
5.3.2 半连续磁控溅射镀膜机	178
5.3.3 大面积连续式磁控溅射镀膜设备	180
参考文献	195

第 6 章 真空离子镀膜	196
6.1 真空离子镀膜及其分类	196

6.2 离子镀膜原理及其成膜条件	197
6.3 离子镀膜过程中等离子体的作用及到达基体入射的粒子能量	198
6.4 离子轰击在离子镀过程中产生的物理化学效应	198
6.5 离化率与中性粒子和离子的能量及膜层表面上的活化系数	200
6.5.1 离化率	200
6.5.2 中性粒子所带的能量	200
6.5.3 离子能量	200
6.5.4 膜层表面的能量活化系数	201
6.6 离子镀涂层的特点及其应用范围	202
6.7 离子镀膜的参数	204
6.7.1 镀膜室的气体压力	204
6.7.2 反应气体的分压	204
6.7.3 蒸发源功率	204
6.7.4 蒸发速率	205
6.7.5 蒸发源和基体间的距离	205
6.7.6 沉积速率	206
6.7.7 基体的负偏压	206
6.7.8 基体温度	206
6.8 离子镀膜装置及常用的几种镀膜设备	207
6.8.1 直流二极、三极及多极型离子装置	207
6.8.2 活性反应离子镀装置	208
6.8.3 空心阴极放电离子镀膜装置	210
6.8.4 射频放电离子镀装置	212
6.8.5 磁控溅射离子镀膜装置	213
6.8.6 真空阴极电弧离子镀膜装置	215
6.8.7 冷电弧阴极离子镀膜装置	222
6.8.8 热阴极强流电弧离子镀装置	224
参考文献	225

第7章 离子束沉积与离子束辅助沉积	226
7.1 离子束沉积技术	226
7.1.1 离子束沉积原理及特点	226
7.1.2 直接引出式离子束沉积技术	227
7.1.3 质量分离式离子束沉积技术	227
7.1.4 离化团束沉积技术	228
7.1.5 等离子体浸没式沉积技术	229
7.1.6 气固两用离子束沉积技术	229
7.2 离子束辅助沉积技术	230
7.2.1 离子束辅助沉积过程的机理	230
7.2.2 离子束辅助沉积的方式及其能量选择范围	231
7.2.3 离子束辅助沉积技术的特点	231

7.2.4 离子束辅助沉积装置	232
7.2.5 微波电子回旋等离子体增强溅射沉积装置	236
7.2.6 离子源	236
参考文献	239

第8章 化学气相沉积 240

8.1 概述	240
8.2 CVD技术中的各类成膜方法及特点	240
8.3 CVD技术的成膜条件及其反应类型	241
8.3.1 CVD反应的条件	241
8.3.2 CVD技术的反应类型	241
8.4 化学气相沉积用先驱反应物质的选择	243
8.5 影响CVD沉积薄膜质量的因素	244
8.5.1 沉积温度对膜质量的影响	244
8.5.2 反应气体浓度及相互间的比例对膜质量的影响	245
8.5.3 基片对膜质量的影响	245
8.6 常压化学气相沉积技术与装置	246
8.6.1 常压CVD技术的一般原理	246
8.6.2 常压的CVD装置	247
8.7 低压化学气相沉积(LPCVD)	248
8.7.1 LPCVD的原理及特点	248
8.7.2 LPCVD装置的组成	249
8.7.3 LPCVD制备涂层的实例	249
8.8 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)	250
8.8.1 PECVD的成膜过程及特点	250
8.8.2 PECVD装置	252
8.8.3 PECVD薄膜的工艺实例	254
8.9 金属有机化合物化学气相沉积(MOCVD)	256
8.10 光辅助化学气相沉积(PHCVD)	257
参考文献	258

第9章 薄膜的测量与监控 259

9.1 概述	259
9.2 薄膜厚度的测量	259
9.2.1 薄膜厚度的光学测量法	260
9.2.2 薄膜厚度的电学测量法	265
9.2.3 薄膜厚度的机械测量法	270
9.3 薄膜应力的测量	271
9.3.1 基片变形法	271
9.3.2 衍射法	272

9.4 薄膜的附着力测量	273
9.4.1 胶带剥离法	273
9.4.2 拉倒法	273
9.4.3 拉张法	274
9.4.4 划痕法	274
9.5 薄膜的硬度测量	275
9.5.1 维氏硬度	276
9.5.2 努氏硬度	276
9.6 薄膜的光谱特性测量	277
参考文献	278

第 10 章 薄膜性能分析

279

10.1 概述	279
10.2 电子作用于固体表面上所产生的各种效应	280
10.2.1 背散射电子	280
10.2.2 二次电子	281
10.2.3 吸收电子和透射电子	281
10.2.4 俄歇电子	281
10.2.5 特征 X 射线	282
10.2.6 阴极荧光	282
10.2.7 电子束感生电流	282
10.3 离子作用于固体表面所产生的效应	283
10.3.1 一次离子的表面散射	283
10.3.2 反向散射离子	283
10.3.3 正负二次电子	283
10.4 光子作用于固体表面所产生的效应	283
10.4.1 波长较短的 X 射线	283
10.4.2 波长较长的 X 射线	284
10.5 薄膜形貌观察与结构分析	284
10.5.1 光学显微镜	284
10.5.2 扫描电子显微镜	284
10.5.3 透射电子显微镜	286
10.5.4 X 射线衍射仪	287
10.5.5 低能电子衍射和反射式高能电子衍射	288
10.5.6 扫描探针显微镜	290
10.6 薄膜组成分析	291
10.6.1 俄歇电子能谱仪	291
10.6.2 二次离子质谱分析仪	293
10.6.3 卢瑟福背散射分析仪	294
10.6.4 X 射线光电子能谱仪	295
参考文献	297

11.1 概述	298
11.2 真空镀膜设备的清洁处理	298
11.2.1 真空镀膜设备污染物的来源及清洁处理	298
11.2.2 真空镀膜设备真空系统的清洗处理	299
11.3 真空镀膜设备的环境要求	300
11.4 真空镀膜工艺对环境的要求	301
11.4.1 真空镀膜工艺对环境的基本要求	301
11.4.2 基片表面污染物来源及清洁处理	301
11.5 镀件表面处理的基本方法	303
11.6 真空镀膜常用材料的清洗方法	306
11.7 真空镀膜设备型号编制方法、试验方法	308
11.7.1 真空设备型号编制方法 (JB/T 7673—1995)	308
11.7.2 真空镀膜设备通用技术条件 (摘自 GB/T 11164—99)	309
参考文献	310

第 1 章

真空镀膜概论

1.1 概述

薄膜材料，从其存在的形态上看，可分为两种类型：一类是可以独立存在的薄膜，例如塑料膜、压延铝箔膜等；另一类是只能依附于其他物体表面上而存在的薄膜。例如，涂覆在玻璃表面上的铝膜、防锈零件表面上的铬膜、镍膜等^[1]。这里所叙述的真空镀膜属于后者。至于薄膜的薄厚应如何确定？虽然目前在镀膜技术中尚未严格的定义。但是，人们通常把厚度为几毫米到几微米以下的薄层称为薄膜^[2]。在有关文献上，又定义“由原子、分子或离子沉积所形成的二维材料称之为薄膜”^[3]。20世纪开始出现的各种薄膜制备技术，总体可分为两类：一类是在液相中进行的化学物理制备方法。例如，电镀、化学镀、热浸涂、热喷涂等；另一类是在气相中进行的化学物理制备方法，例如，常规沉积、真空沉积、等离子体沉积、离子束沉积、离子束辅助沉积、等离子体喷涂等。在这些镀膜方法中，除了常规沉积外，大都属于真空镀膜的范畴。如果从真空镀膜的目的是为了改变被镀物体（称作基体、基片、衬底）表面的物理化学性能的话，这一技术又是真空表面改性技术中的一个主要组成部分。其分类见表 1-1^[4]。

表 1-1 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/eV	工作方法	
			等离子体	高真空
薄膜沉积(表面厚度增加)	PVD	真空蒸发镀膜	0.1~1 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	10~100 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	数十~5000 直流二极型 多阴极型 ARE 型、增强 ARE LPPD 型 HCD 型 高频率型	单一离子束镀膜 集团离子束镀膜
	CVD (化学气相沉淀)		等离子增强化学气相沉积(PECVD)	低压等离子化学气相沉积(LPCVD)

续表

表面处理目的	处理方法	粒子运动能量/eV	工作方法	
			等离子体	高真空
微细加工(表面厚度减少)	离子刻蚀	数百~数千	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	数百~数千	活性离子冲击 离子氯化	离子注入

1.2 影响固体表面结构、形貌及其性能的因素^[5]

1.2.1 原子和分子构成固体物质

原子和分子构成固体物质的结构单元，其结构和性质是由原子和分子间不同致使固体表面上的原子永远处于受力状态。由于这种受力状态的不同所引起的固体表面的结构与性能和内部的结构与性能的不同，是显而易见的。但是，在固体的内部原子所受到的邻近原子间力的作用，始终是处于平衡状态。

1.2.2 多晶体物质结构

在工程中，所选用的金属或非金属材料大多数为多晶体结构。晶体的各晶面组成及原子排列，情况各有所异。对机械变形的阻力也不尽相同，而且在经过加工或抛光等工艺过程后的工件表面，由于某些部分的脱落也会引起表面凸凹不平，应力不均，因而可导致产生难以避免的残余应力。

1.2.3 材料受到的各种应力负荷

在自然界以及各种工程实用中，材料可能会遭受到各种各样的应力负荷。例如，各种机械负荷、射线、热、电等负荷，电化学负荷、管道及阀门中的流体负荷，相对运动的接触、摩擦负荷以及各种生物负荷等。这些负荷都会给表面造成一定程度损伤和引起表面结构和形貌的变化。

1.2.4 材料加工所带来的缺陷

在工程中，所应用的金属和非金属材料或零件大都是经过熔炼、锻造、轧制等冷加工工艺或经过铸造粉末冶金等工艺并进行加工后才可能达到各种零件的使用要求，显然这些加工过程给材料表面所带来的缺陷也是不可避免的。

1.2.5 基片表面涂敷硬质薄膜的必要性

除了上述各种因素对材料表面的结构、形貌及其性能有着严重影响外，随着科学实验和生产的不断发展与拓宽，在某些场合下还会对材料提出具有一定综合性能的要求，有时甚至要求将一些相互矛盾的性能加以综合而体现在材料的性能上。例如，在一些工程中，一方面要求所用材料具有高硬度，另一方面又要求具有良好的韧性。为了满足这种要求，就应该选择具有韧性好的基材并在其表面上涂上一层硬度很高的薄膜，这样问题就会迎刃而解了。

综上所述，为了解决材料表面上所出现的这些问题或赋予材料表面以一些新的与材料内

部性能有所不同的功能，在基体材料表面上镀上一层或多层薄膜十分必要。

1.3 真空镀膜及其工艺特点和应赋予涂层的功能

真空镀膜是不采用溶液或电能液而制备薄膜的一种全新的干式镀膜方法。过去物体表面镀制薄膜作为物体表面改性的手段是采用湿式的电镀法或化学镀法。在电镀法中，被电解的离子镀到作为电解液中另一个电极的被镀件表面上而成膜，因此，其基体必须是良导体，所镀膜层厚度也难以控制。化学法是应用化学还原原理使镀膜材料（称膜材）溶液参加还原反应后，沉积在基体表面上而成膜。这两种方法不但膜的附着力差，膜层厚度不均、难以控制，而且还会产生大量的废液造成环境污染，从而，在薄膜制备上受到了很大的限制。

干式镀膜与湿式镀膜相比较有着突出的优点：

- ① 在真空条件下制备薄膜环境清洁，膜层不易受到污染，可获得致密性好、纯度高、膜层厚度均匀、易于控制的涂层；
- ② 膜材和基体材料有广泛的选择性，可制备各种不同的功能性涂层；
- ③ 膜的附着力（附着强度）好，膜层十分牢固，不易脱落；
- ④ 在工艺过程中不产生废液，无环境污染，可实现绿色生产。

上述两类镀膜方法的比较见表 1-2^[6]。

表 1-2 各种镀膜方法比较

项 目	原 理	待 镀 物 体	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

固体表面上所产生的各种缺陷必将严重影响固体表面上的功能，甚至会影响整体部件的性能和寿命，例如，固体表面微缺陷的存在，将会极大降低材料的抗腐蚀性及所能承受的各种应力，最终会导致部件的变形或损坏。为了解决这一问题，采用真空镀膜工艺，在固体的表面上涂覆一层或多层薄膜，借以达到防止或消除固体表面上的各种缺陷，保护固体表面免受外界的损伤或干扰，改变固体表面的性能，这就是真空镀膜所应达到的目的。为此，根据表面不同性能的要求，在固体表面上所制备的涂层，主要应赋予如下几种功能^[5]：

- ① 赋予物体表面预期的组成、结构或掩盖其表面缺陷的功能；
- ② 赋予物体表面另一种材料，借以提高表面的抗腐蚀、耐热及可承受各种机械应力，而不致损坏或减缓其损坏程度延长其使用寿命的功能；
- ③ 赋予物体表面所希望达到的功能。

1.4 薄膜的特征

由于薄膜作为依附于基体表面而存在的二维材料与块状的三维材料相比较有其本身特有的性能，因此，近年来在科学的研究与工程中得到了广泛的应用，薄膜的这些特有性能主要表现在以下几个方面^[6]。

1.4.1 薄膜的结构特征

由于薄膜的表面积与块状材料相比较要大得多，因此，很容易受环境气氛和基体状况的影响，除分子束外延法外，采用通常的薄膜方法所制备的薄膜的有序化程度远差于块状材料，其杂质浓度和结构缺陷也高于块状材料。例如，在超高真空及800℃的条件下在单晶硅基片上覆以硅膜，具有完整的晶态结构。而基片温度降到室温时，所沉积的硅薄膜则呈现出非晶态结构。例如，钽的块状材料通常是体心立方结构，但是处于薄膜状态下的钽，则会形成四方结构，即 βTa 。

1.4.2 金属薄膜的电导特征

薄膜的电子性质与块状材料的电子性质相比较具有明显的差异，某些在薄膜上所显示出来的物理效应，在块状材料上是很难找到的。

对块状金属而言，电阻因温度的降低而减少。在高温时电阻随温度只是一次方的减小，但在低温下电阻则会随温度降的五次方减小。但是，对薄膜则完全不同，一方面薄膜的电阻率要比块状金属大，而另一方面在温度降低后薄膜的电阻率却没有块状金属下降的速度快。这是因为在薄膜情况下表面散射对电阻的贡献大的缘故。薄膜电导异常的另一种表现是磁场对薄膜电阻的影响。处于外磁场作用下的薄膜，电阻大于块状材料的电阻，原因在于膜中沿螺旋轨迹向前运动时，只要其螺旋线的半径大于膜的厚度，则电子在运动过程中就会在表面处产生散射，从而产生一个附加电阻，而导致膜的电阻大于块状材料的电阻。同时，也会大于薄膜在没有磁场作用下的电阻值。这种薄膜电阻对磁场的依赖关系被称为磁阻效应，从而通常把这种效应用于对磁场强度的测量上。例如： $\alpha\text{-Si}$ 、 CuInSe_2 和 CaSe 薄膜太阳能电池以及 Al_2O_3 、 CeO 、 CuS 、 CoO_2 、 Co_3O_4 、 CuO 、 MgF_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZnS 、 ZrO 等。

1.4.3 金属薄膜电阻温度系数特征

金属膜电阻温度系数随膜厚而变化，薄的膜为负值，厚的膜为正值，更厚的膜与块状材料相似，但并不完全相同。一般情况下，薄膜厚度增加到数十纳米时，电阻温度系数从负值转为正值。

此外，蒸发速率也影响金属薄膜的电阻温度系数。低蒸发速率制备的膜层疏松，电子越过其势垒而产生电导的能力弱，再加上氧化和吸附作用，所以电阻值较高，电阻温度系数偏小，甚至为负值，随着蒸发率的增大，电阻温度系数由小变大，由负变正。这是由于低蒸发率制备的薄膜由于氧化而具备半导体性质，电阻温度系数出现负值。高蒸发率制备的薄膜趋向于金属特性，电阻温度系数为正值。

由于薄膜的结构随温度进行不可逆的变化，因此薄膜的电阻、电阻温度系数也都随蒸镀时镀层温度发生变化，越薄的膜，这种变化越剧烈。这可以认为近似岛状或管状结构膜的粒子在基板上再蒸发、再分布以及晶格散射、杂质散射、晶格缺陷散射、氧化引起的化学变化的缘故。

1.4.4 薄膜的密度特征

薄膜的密度比块状材料的密度小，膜的结构较块状材料疏松。例如在 10^{-3}Pa 压力下蒸镀的铬膜密度，大约为 $(5.7\pm 1)\text{g/cm}^3$ ，铬的密度为 7.2g/cm^3 。

蒸发速率对膜的密度影响极大，高蒸发率可以使薄膜的晶粒细小、致密，密度大，低蒸发速率使膜层结构疏松，密度小。