



玻璃加工技术丛书
BOLI JIAGONG JISHU CONGSHU

BOLI
DUMO
JISHU

玻璃 镀膜技术

宋秋芝 编著



化学工业出版社



玻璃加工技术丛书

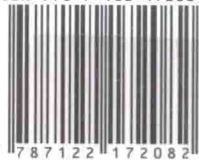
BOLI JIAGONG JISHU CONGSHU

玻璃冷加工技术 玻璃强化及热加工 玻璃镀膜技术 玻璃复合及组件技术

本书是玻璃加工技术丛书的一个分册，主要介绍了玻璃镀膜加工的基本知识和各种加工工艺，包括阳光控制膜、低辐射膜、自洁净膜、电磁屏蔽膜、光伏用透明导电膜的加工制备方法，以及这些镀膜玻璃产品的性能与质量检测等。

本书可供从事玻璃镀膜加工的技术人员、生产操作人员阅读，玻璃深加工领域的相关人员、高等院校相关专业的师生也可参考使用。

ISBN 978-7-122-17208-2



9 787122 172082 >





玻璃加工技术丛书
BOLI JIAGONG JISHU CONGSHU

BOLI
DUMO
JISHU

玻璃 镀膜技术

宋秋芝 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

玻璃镀膜技术/宋秋芝编著. —北京: 化学工业出版社,
2013. 6

(玻璃加工技术丛书)

ISBN 978-7-122-17208-2

I. ①玻… II. ①宋… III. ①玻璃-镀膜 IV. ①TQ171.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 092102 号

责任编辑: 常 青

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 韩 飞

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 装: 三河市延风印装厂

710mm×1000mm 1/16 印张 14½ 字数 265 千字 2013 年 11 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: 48.00 元

版权所有 违者必究

玻璃加工技术丛书

编写人员

主 编：刘志海

《玻璃冷加工技术》：高 鹤

《玻璃强化及热加工技术》：李 超

《玻璃镀膜技术》：宋秋芝

《玻璃复合及组件技术》：李 超、高 鹤

丛书前言



玻璃是应用广泛的透明材料，玻璃经过各种工艺加工以后，其光学、热学、电学、力学及化学的性能改变，可以制得具有某设定值的太阳光反射率、透射率；辐射热的反射率、透射率；热传导率；表面电阻；机械强度；晶莹高雅的颜色或图案。因此加工玻璃制品具有隔热、控光、导电、隔声、防结露、防辐射、减反射、安全、美观舒适的功能。

随着我国国民经济的迅速发展和城乡居民生活水平的不断提高，对加工玻璃的数量和质量的要求也不断提高。进入 21 世纪，玻璃精细加工行业发展迅猛。玻璃的加工过程，常是运用热学、化学、电子学、磁学、分子动力学、离子迁移学的处理过程，更多时是运用多种工艺方法共同处理的过程。也就是说，玻璃加工行业已从简单的生产，发展为各学科、各技术相互渗透与交融的高新技术产业。在新的形势面前，为了使广大的生产、科研、使用者能够充分了解玻璃加工技术的发展，掌握其产品性能、生产工艺、检测手段和使用方法，我们在参考国内外有关玻璃深加工方面文献的基础上，并结合玻璃加工技术实践经验，组织编著了这套玻璃加工技术丛书，以飨读者。

本套丛书按照玻璃加工工艺及专业分为四册，即《玻璃冷加工技术》、《玻璃强化及热加工技术》、《玻璃镀膜技术》和《玻璃复合及组件技术》。本套丛书在编写过程中，力求做到既介绍玻璃加工基础知识，又联系生产实际，希望能为从事玻璃加工研究、开发设计、生产、施工、管理、监理等广大同仁提供一些帮助。

由于我们学识水平所限，难免在丛书的整体结构方面，各分册具体技术的阐述方面存在这样和那样的问题及不足，敬请有识之士批评、指正。

借此丛书出版之际，谨向所有关心我们的老领导、老前辈以及同事、朋友表示深切的谢意！

刘志海
2013 年 5 月

前言



FOREWORD

随着我国建筑事业的迅速发展，对玻璃的性能要求越来越高，玻璃已由原来单一的遮风挡雨发展到现在具有环保、节能、隔声、美观等多种功能。由此，镀膜玻璃应运而生，并以其显著的节能和良好的装饰效果受到国内外建筑行业的关注及广泛采用。在建筑玻璃功能化发展的过程中，镀膜工艺起到了关键作用，它可以有效地改善玻璃对光、热、电的控制功能，有效实现玻璃的复合功能。

玻璃镀膜是在普通平板玻璃表面涂镀一层或多层金属、合金或金属化合物薄膜，以改变玻璃的光学、热学、电学等性能，满足某种特定要求。其产品主要配套用于建筑业、汽车业和电子高新技术等领域。其中被广泛应用的品种有热反射膜玻璃、低辐射膜玻璃、阳光控制膜玻璃、ITO 透明导电膜玻璃以及 TiO_2 薄膜自洁净玻璃等。

镀膜玻璃的广泛应用极大地推动了玻璃镀膜技术的飞速发展。为满足玻璃镀膜技术从业人员的需要，笔者在参考了有关文献资料，并结合实践经验的基础上，编写了本书。

本书以各种玻璃镀膜的性能、技术原理、制备方法、制备过程及装备、产品质量检验检测为主线，较为详细地介绍了玻璃低辐射膜、阳光控制膜、自洁净膜以及透明导电膜的镀膜技术，以期对从事玻璃镀膜加工生产的技术人员、操作人员有所帮助。

本书在编写中，得到了马军、刘世民、王彦彩、王立坤、冀杉、刘笑阳、付一轩等同志的大力支持和帮助，在此一并致以衷心的感谢！

鉴于玻璃镀膜技术发展势头强劲，加之笔者学识有限，实践经验不足，难免在某些问题的界定、分类以及表述等方面存在疏漏和不妥之处，敬请有识之士不吝赐教，给予批评指正。

编者
2013 年 6 月

目 录

CONTENTS

第 1 章

1

章

玻璃镀膜技术基础知识

1

1.1 概述	1
1.2 玻璃的光学性质	3
1.2.1 玻璃的折射率	3
1.2.2 玻璃的光学常数	10
1.2.3 玻璃的反射、吸收和透过	10
1.2.4 玻璃的红外和紫外吸收	13
1.3 玻璃的电学及磁学性质	16
1.3.1 玻璃的导电性	16
1.3.2 玻璃的介电性	21
1.3.3 玻璃的半导体性	25
1.3.4 玻璃的磁学性质	27
1.4 玻璃的表面性质	28
1.4.1 玻璃表面结构假设理论	28
1.4.2 浮法玻璃表面结构及特性	31
1.4.3 表面能	34
1.4.4 表面形貌	35
1.4.5 固体-气体及固体-固体间的相互作用	36

第 2 章

2

章

玻璃和薄膜

40

2.1 玻璃和薄膜之间的关系	40
2.2 衬底与膜之间的附着力	41
2.2.1 附着力的测量方法	43
2.2.2 黏附的原因	47

2.2.3 影响附着力的因素	49
2.2.4 附着力的测量	50
2.2.5 附着力研究趋势	55

玻璃膜制备方法

56

3.1 真空阴极磁控溅射法	56
3.1.1 溅射原理	56
3.1.2 磁控溅射工艺	57
3.1.3 磁控溅射生产材料	58
3.1.4 磁控溅射法的生产方式和工艺流程	64
3.1.5 磁控溅射法生产镀膜玻璃的特点	66
3.1.6 磁控溅射法生产镀膜玻璃的注意事项	67
3.2 化学气相沉积法	68
3.2.1 离线 CVD 法	68
3.2.2 在线 CVD 法	70
3.2.3 化学气相沉积法生产的注意事项	72
3.3 凝胶浸镀法	73
3.3.1 成膜原理	73
3.3.2 浸镀溶液制备	75
3.3.3 凝胶浸镀法制备膜	76
3.3.4 凝胶浸镀法的特点	78
3.4 真空蒸镀法	79
3.4.1 真空蒸发原理	79
3.4.2 成膜过程	80
3.4.3 真空蒸镀法的种类	82
3.4.4 真空蒸镀法的工艺流程及设备	85
3.4.5 蒸镀法与溅射法的比较	86
3.5 喷镀法	87
3.5.1 喷镀法与 CVD 法的关系	87
3.5.2 喷镀法的生产方法	88
3.6 其他方法	90
3.6.1 电浮法	90
3.6.2 湿膜沉积法	91
3.6.3 离子镀膜法	91

4.1	膜层材料及膜系结构	93
4.1.1	膜层材料	93
4.1.2	膜系结构	94
4.1.3	阳光控制膜的节能原理	95
4.2	阳光控制镀膜工艺	96
4.2.1	磁控溅射法	97
4.2.2	在线 CVD 法	99
4.3	阳光控制镀膜玻璃的使用	102
4.3.1	设计过程	103
4.3.2	安装	103
4.3.3	使用维护	103
4.4	阳光控制镀膜玻璃的性能、标准及检测	103
4.4.1	阳光控制镀膜玻璃的主要性能	103
4.4.2	阳光控制镀膜玻璃标准及检测方法	105

5.1	概述	112
5.1.1	低辐射膜的定义	112
5.1.2	低辐射膜分类	112
5.1.3	低辐射玻璃发展现状	113
5.2	低辐射膜的节能原理	113
5.3	离线低辐射膜的制备	115
5.3.1	离线低辐射膜系结构	115
5.3.2	离线低辐射膜的特点及性能	118
5.3.3	离线低辐射膜的生产	119
5.4	在线低辐射膜的制备	122
5.4.1	在线低辐射膜的膜层结构	122
5.4.2	在线低辐射膜的性能	122
5.4.3	在线低辐射膜的生产	123
5.4.4	在线低辐射膜生产制备注意事项	125
5.5	离线低辐射玻璃与在线低辐射玻璃的 区别	125

第 6 章

5.5.1 深加工性能的区别	126
5.5.2 其他性能的区别	127
5.5.3 节能效果的区别	128
5.6 低辐射玻璃的使用方法	130
5.6.1 低辐射玻璃膜面辨认方法	130
5.6.2 低辐射玻璃的最佳使用方法	131
5.7 低辐射玻璃的应用	134
5.7.1 不同地区建筑物对低辐射玻璃的要求	134
5.7.2 低辐射玻璃在建筑门窗中的应用	136
5.7.3 低辐射玻璃在建筑玻璃幕墙中的应用	137
5.7.4 低辐射玻璃在其他行业中的应用	138
5.8 低辐射玻璃的性能、标准及检测	139
5.8.1 低辐射玻璃光谱特性	139
5.8.2 低辐射玻璃标准简介及检测方法	141
5.9 低辐射玻璃的发展方向及趋势	145
5.9.1 改善生产方法带来的产品缺陷	145
5.9.2 改善地区适用差异	146

自洁净膜的制备

147

6.1 概述	147
6.1.1 自洁净膜的定义	147
6.1.2 自洁净膜分类	147
6.1.3 自洁净膜发展现状	147
6.2 自洁原理	148
6.3 自洁净膜的制备方法	152
6.3.1 溶胶-凝胶法	152
6.3.2 磁控溅射法	155
6.3.3 离线 CVD 法	157
6.3.4 在线 CVD 法	158
6.3.5 溶液镀膜法	159
6.4 自洁净玻璃的使用	159
6.5 自洁净玻璃的性能及检测	159
6.5.1 自洁净玻璃的品种与规格	159
6.5.2 自洁净玻璃主要性能及检测方法	160

6.5.3	提高自洁净玻璃自洁性能主要措施	167
6.6	自洁净玻璃发展方向及趋势	168

第 7 章

电磁屏蔽膜的制备

169

7.1	概述	169
7.1.1	电磁屏蔽玻璃定义	169
7.1.2	电磁屏蔽玻璃分类	170
7.2	电磁屏蔽基本原理	171
7.2.1	电磁屏蔽基本机理	172
7.2.2	电磁屏蔽效能	173
7.3	电磁屏蔽膜的制备	177
7.3.1	电磁屏蔽膜的定义与结构	177
7.3.2	电磁屏蔽膜的屏蔽效能	177
7.3.3	电磁屏蔽膜的制备	179
7.3.4	电加热电磁屏蔽膜	179
7.4	电磁屏蔽玻璃的应用	179
7.4.1	电磁屏蔽玻璃的应用领域	179
7.4.2	电磁屏蔽玻璃的应用设计	180
7.5	电磁屏蔽玻璃的发展方向及趋势	180

第 8 章

光伏用透明导电膜的制备

182

8.1	概述	182
8.1.1	透明导电膜的概念	182
8.1.2	透明导电膜的分类	182
8.2	几种典型透明导电膜	183
8.2.1	ITO 膜	183
8.2.2	FTO 膜	187
8.2.3	AZO 膜	187
8.3	透明导电膜的制备	188
8.3.1	ITO 膜的制备	188
8.3.2	AZO 膜的制备	191
8.4	光伏用透明导电膜	193
8.4.1	薄膜光伏电池简介	193

第 9 章

8.4.2	光伏用透明导电膜的性能要求	195
8.4.3	光伏透明导电膜的导电性能	196
8.4.4	光伏透明导电膜的透光性能	196
8.4.5	光伏透明膜的光散射性能	199

玻璃镜的制备 200

9.1	真空制镜	200
9.1.1	真空制镜的设备及工艺流程	200
9.1.2	真空制镜生产常见问题及解决方法	202
9.2	化学镀银镜	202
9.2.1	化学镀银的基本原理	202
9.2.2	化学镀银镜制备工艺流程及设备	207
9.2.3	玻璃银镜膜层及性能	213

参考文献 217

≡ 第 1 章 ≡

玻璃镀膜技术基础知识

1.1 概述

在玻璃上镀膜,是为了使玻璃表面产生可控的光学、电学、化学和力学性质的特殊变化,获得特殊的功能。其功能大致可分为三种,主动元件功能(比如透镜、节能镀膜玻璃)、被动元件功能(比如干涉滤光片的衬底)和装饰功能。

玻璃镀膜的真正发展很难追溯到准确的年代,不过已知最早的玻璃镀膜镀的是减反射膜,是1817年Fraunhofer在德国用浓硫酸或硝酸处理抛光玻璃时偶然得到的,只可惜当时并没有找到技术应用。而目前大家公认玻璃镀膜开始的年代是1835年德国化学家利比格手工涂镀玻璃银镜的发明。之后,20世纪相继发明了各种物理的、化学的或物理-化学的镀膜方法。在玻璃上镀膜的目的,是为了使玻璃产生可以控制光学、电学、化学和力学性质的特殊变化。

1935年美国的Strong和德国的Smakula几乎同时发明在真空下将氟化钙蒸发和凝结到玻璃表面上的方法,制成单层减反射涂层。1942年美国的Lyon用沉积到预先加热的玻璃上的方法,制备出第一个稳定的和耐磨的单层减反射涂层,第二次世界大战后,这种材料和沉积技术变成了标准工艺。

1938年美国研制多层减反射涂层,不久在欧洲也取得了成功。但是,对多层系统达到技术上完美的解决,是1949年首先由Auwärter获得的这种被称为“Transmax”的优质减反射双层涂层,此产品一出现立即供不应求。1965年宽带三层减反射系统研制成功,那时借助于现代电子计算机,已能较容易而快速地设计出膜系统。

高反射涂层的工业研制早于减反射涂层,利用高反射金属膜可以使玻璃的反射率显著提高。1835年以前,已用化学湿选法沉积出银镜膜。1912年Pohl和Pringsheim首先尝试了在真空条件下,用各种金属的蒸发和凝结来沉积镜面膜,他们用陶瓷坩埚作为蒸发源。1928年Ritsch也蒸发出银镜。1933年Strong找到了一种既简单又富有成效的蒸发铝的技术,他把铝加在螺旋形的钨丝蒸发器上,

这种技术目前仍经常使用。用铝蒸发技术制镜在各方面都优于银，在可见光范围内，铝的反射率差不多与银相同，但在紫外区却比银高得多，铝与玻璃的黏附强于银，而且当暴露在大气中时不失去光泽。其他性能如可见光区域反射率和透射率均匀，使铝膜有了更广泛地应用。例如，第一盏镀铝灯是美国通用电气公司的 Wringt 在 1937 年制成的。在此期间，Auwärter 在 W. C. Heraeus GmbH 公司制成第一个蒸发的抗腐蚀硬铍镜，这种镜在医学上有重要应用。几年之后，Walkenhorst 于 1941 年指出，对可见光，铝膜的反射率随沉积率的增加而增加。后来发现，要达到紫外高反射率，必须快速沉积。

在同一时期，1955~1961 年 Hass 等人发明了氧化硅保护铝表面镜。除了天文应用的镜面之外，防机械损伤保护涂层在其他镜面制造上十分重要。最后，对于近紫外范围应用，主要的是需防止纯铝膜暴露于空气中发生氧化而引起的性能衰退，应在其上覆以 MgF_2 或 LiF 保护层。

1939 年德国的 Schott 和 Genossen、Geffcken 等人沉积出第一个薄膜金属介质窄带 Fabry-Perot 型干涉滤光片，对后来薄膜干涉系统的发展有重要作用。实际上，要制造对环境稳定的复杂薄膜干涉系统，如多层减反射涂层、各种干涉镜组件、分束镜及某些高、低通边沿滤光片等，需要坚硬而耐腐蚀的涂层材料。1952 年 Auwärter 用化学气相沉积工艺，很容易地制出了这些膜。

20 世纪 60 年代末，欧洲玻璃制造商在实验室成功研制出基于离线生产的低辐射镀膜。1978 年，美国 Interqane 公司成功地将低辐射膜玻璃首先应用于建筑物上。世界上在线镀膜技术生产工艺始于 1973 年，英国 Pilkington 公司首先研制、开发和生产出电浮法玻璃，1978 年又采用浮法在线高温热解沉积法镀膜工艺研制成功在线低辐射膜，1985 年正式实现商业化生产，并最早在德国 Gladbek 工厂的浮法玻璃生产线上使用。在线低辐射玻璃投放市场以后，在国际玻璃市场上引起了强烈反响，迅速得以推广。在线低辐射玻璃在英国市场上 1992 年的销量比 1991 年骤然增加 60% 以上，为了满足市场需求，Pilkington 在本部的盛海伦工厂建了一条在线低辐射玻璃生产线，又在美国的子公司 LOF 玻璃厂和德国的子公司威尔海姆工厂安装了在线低辐射玻璃生产设备。与此同时，英国的 Pilkington 将使用在线低辐射玻璃生产技术许可证同时出售给美国的 PPG 公司和法国的圣戈班公司。1994 年法国又开始向市场提供第二代低辐射膜玻璃。进入 21 世纪后，英国、法国、美国、德国和日本对离线技术进行升级，很快研制成功离线镀膜工艺并生产出“硬膜”，比如，2003 年瑞士的 Glas Trosch 公司用磁控溅射法研制出具有抗反射的低辐射膜。

TCO（透明导电氧化物）薄膜最早出现于 20 世纪初，1907 年 Badeker 首次制成了氧化镉（ CdO ）透明导电薄膜，引起了人们的较大兴趣。但是，直到第二次世界大战，由于军事上的需要，TCO 薄膜才得到广泛的重视和应用。1950 年前后出

现了 SnO_2 基和 In_2O_3 基薄膜。 ZnO 基薄膜兴起于 20 世纪 80 年代。相当长一段时间内, 这几种材料在 TCO 薄膜中占据了统治地位。直到 20 世纪 90 年代中期, 才有新的 TCO 薄膜出现, 开发出了多元 TCO 薄膜、聚合物基体 TCO 薄膜、高迁移率 TCO 薄膜以及 P 型 TCO 薄膜。 SnO_2 基和 In_2O_3 基材料也通过掺入新的元素而被制成高质量的 TCO 薄膜。近年来 ZnO 薄膜的研究也不断深入, 掺铝的 ZnO 薄膜(简称 AZO 膜)被认为是最有发展潜力的材料之一。同时, 人们还开发了 Zn_2SnO_4 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 、 MgIn_2O_4 、 CdIn_2O_4 等多元透明氧化物薄膜材料。

1972 年, Fujishima 和 Honda 首先报道了用 TiO_2 作为光催化剂分解水制备氢气。1977 年 Bard 用 TiO_2 作光催化剂将 CN^- 氧化为 OCN^- , 开创了用光催化剂处理污水的先河。1995 年美国的 Paz 研制了玻璃表面上光催化 TiO_2 膜, 同年日本东京汽车展上, 汽车制造商展出了赛车上用自洁净玻璃风挡。2001 年美国的 PPG 玻璃工业公司和 ATOFINA 公司采用气相沉积法在线制备自洁净膜。2001 年年底, 北美皮尔金顿公司经过 30 年研究, 公布了能分解尘埃的窗玻璃。2002 年, 日本旭硝子公司采用气相沉积法制备出自洁净膜, 但锐钛矿型 TiO_2 晶体含量低, 自清洁效果差。之后, 英国皮尔金顿公司和法国圣戈班公司均采用气相沉积法相继研究制备出自洁净膜。

一般来说, 由于各种原因, 如要求玻璃等材料有独特的光学和电学性质, 或要求材料保存, 或要求满足某些工程设计(比如建筑节能)需要等, 对其镀膜是所希望的或必需的。所以为了改进建筑物的节能和性能, 玻璃镀膜越来越受到人们的关注。

1.2 玻璃的光学性质

玻璃的光学性质是指玻璃的折射、反射、吸收和透射等性质。玻璃是常用的透光材料, 对其光学性质的研究在理论上和实践上都具有重要意义。

玻璃是一种高度透明的物质, 可以通过调整成分、着色、光照、热处理、光化学反应以及涂膜等物理和化学方法, 获得一系列重要的光学性能, 以满足各种光学材料对特定的光性能和理化性能的要求。

玻璃的光学性能涉及范围很广, 以下仅在可见光范围内(包括近紫外和近红外)讨论玻璃的折射率、色散、反射、吸收和透射。

1.2.1 玻璃的折射率

当光照射到玻璃时, 一般产生反射、透过和吸收, 这三种基本性质与折射率有关。

玻璃的折射率可以理解为电磁波在玻璃中传播速度的降低(以真空中的光速为准)。如果用折射率来表示光速的降低, 则:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1-1)$$

式中 n ——玻璃的折射率；
 c ——光在真空中的传播速度；
 v ——光在玻璃中的传播速度。
 一般玻璃的折射率为 $1.5 \sim 1.75$ 。

光在真空中的传播速度不同于在玻璃中的传播速度，因为光波是电磁波，而玻璃内部有着各种带电的质点，如离子、离子基团和电子。对玻璃来说，光波是一个外加的交变电场，故光通过玻璃时，必然会引起玻璃内部质点的极化变形。在可见光的频率范围内，这种变化表现为离子或原子核外电子云的变形，并且随着光波电场的交变，电子云也反复变形，如图 1-1 所示。玻璃内这种极化变形需要能量，这个能量来自光波，因此，光在通过玻璃的过程中，光波给出了一部分能量，于是引起光速降低，即低于在空气或真空中的传播速度。

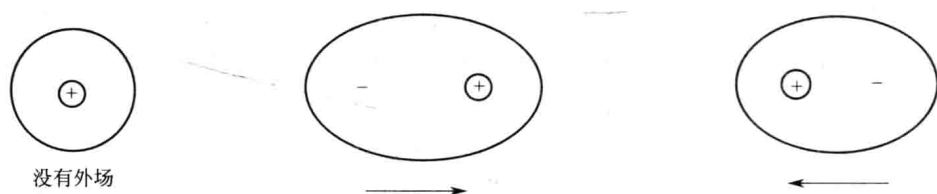


图 1-1 在光波作用下玻璃中离子的电子云变形示意

玻璃的折射率也可以用光的入射角的正弦与折射角的正弦之比来表示，如式 (1-2) 和图 1-2 所示。

$$n = \frac{\sin \angle AOB}{\sin \angle COD} \quad (1-2)$$

式中 $\angle AOB$ ——入射角；
 $\angle COD$ ——折射角。

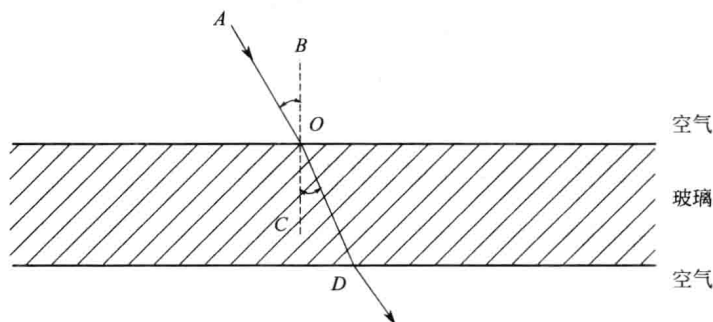


图 1-2 光在玻璃中的折射示意

玻璃的折射率与入射光的波长以及玻璃的密度、温度、热历史和玻璃的组成