

90年代大面积真空镀膜的展望

邱家稳 编译

用蒸发方法镀制金属镜是早期商用大面积真空镀膜技术之一。对早期的这些应用来讲,只要膜的光学密度及膜与基底的附着力满足了基本要求就行,而对膜厚及均匀性等均未作特殊控制。时至今日,大面积真空镀膜已从简单的制镜以及在“钟罩”内在刚性单个物品上镀膜发展到包括用卷绕式镀膜设备在纸及塑料基底上连续制备薄膜。这些大面积镀膜技术已得到了很广泛的应用,它们包括电容器的金属化聚合物膜、包装材料的装饰膜、建筑玻璃镀膜、工艺装饰品镀膜、反射镜面和透镜镀膜以及防眩CRT屏等。新的市场需求、技术进步以及公众利益将影响着90年代大面积工业真空镀膜的发展与方向。随着双职工家庭的不断增多以及相应的方便食品的普及,越来越迫切地需要能提高贮存寿命和提高微波利用率的食物包装材料。记录媒介、医药应用以及空间技术的进一步需求为大面积真空镀膜提供新的商用机会。此外,出于“湿法”镀膜技术中的有毒付产品对空气的污染的考虑,在90年代,大面积真空镀膜技术必将在许多应用场合取代“湿法”镀膜技术。

一、微电子学工业与大面积真空镀膜技术

在过去的30年间,真空技术取得了很大的进展,包括镀膜及刻蚀新方法的出现,真空泵、真空规、真空阀及其它真空硬件的改进,气体监控及残气分析技术的更新,以及表面分析技术的精确度,准确性和用户方面的友好性增加。这些进步大多与微电子学工业的迅速发展分不开的。

随着微电子学工业的发展,许多有用的技术付产品被大面积真空镀膜工业所采纳,溅射镀膜便是一个明显的例子。曾认为对大面积商用过程太慢的溅射镀膜现在已普遍被大面积薄膜制造商所采用,用来镀制那些不适合于热蒸发和电子束蒸发沉积的材料。但微电子学工业的真空薄膜技术与大面积镀膜工业中的真空薄膜技术存在着许多不同之处,这些不同点限制了相互过程的适用性。主要不同点有:

1. 并行与串行过程:集成电路是以并行过程沉积的,每步都表现出在单个晶片上线路的复杂性,几个晶片成为一批。微电子学过程的产量随生产线上并行镀膜系统的增加而增加。而在大面积卷绕式镀膜过程中,当基底经过以串列方式组成的源时,在基底上形成薄膜,其产量通常随基底速度的增加而增加,这通常改变了薄膜沉积的动力学过程,从而改变了沉积膜的特性。

2. 残气环境:在集成电路生产中,构造层的组分对产品的最终性能是至关重要的。这需对环境残气进行严格地控制,特别是氧、水蒸汽及其它可凝气体。在卷绕式镀膜过程中,这样的残气控制水平通常是不可能达到的,这是由于吸附在基底表面的杂质的连续进入。这会影响膜的组分,并且是不可预料的。

3. 基底表面状况:基底表面的清洁度及规则性对微电子学器件是至关重要的。基底的不规则使沉积层产生结构缺陷,从而导致产品性能劣化甚至产品报废。而大面积镀膜过程经常

使用有机物基底,如纸及聚合物材料,这些表面相对于经过适当处理的晶片来说是非常不规则的。

要使微电子工业的真空镀膜技术在大面积镀膜工业中得以全面应用,尽管还存在这些及其它一些困难,但微电子学工业的技术进展仍将对今后十年的大面积真空镀膜的方向产生具大影响。

二、新产品开发

薄膜技术除了在传统的“高技术”(如微电子学器件)和“低技术”(如装饰包装材料)领域中得以广泛应用外,真空沉积薄膜产品必将在“中技术”市场得到迅速发展。一些中技术薄膜制品的市场寿命可很短,这要求新产品的开发周期快。这些产品的功能特性要比简单的装饰材料更精巧,且可靠性和耐久性要求比传统的“一次性”消费品更高。微波感应材料、建筑及汽车玻璃产品、防静电包装材料、医用包装材料、军用和空间用薄膜产品以及真空沉积磁、光记录薄膜材料等都属于这一范畴。

1. 微波感应薄膜材料

目前,在一些技术发达国家如美国70%以上的家庭拥有微波炉。在90年代,预计家用微波炉将更为普及。与此相适应的微波感应薄膜材料将有很广的市场销售前景。

微波感应材料能在微波炉内吸收微波能量,并将其转化为热。在微波烹调食品包装内放置微波感应材料并通过其特殊形状和位置来实现对烹调食物合理的热设计,如使热均匀分布或将高温集中在某一包装面上。

目前在个别微波食品包装中使用的微波感应材料,是在聚合物基底上真空沉积一薄金属膜,然后切成小方块,放入微波食品包装中。这种微波感应材料的性能受到金属膜的物质构造和电特性的限制。这种材料的早期产品的主要缺点有:加热不均匀,容易打火,以及性能不稳定等。这些缺点主要是由生产方法的限制所引起的。将来的微波感应材料较之现在应具有更高的工作温度、更高的稳定性和更长的服务寿命等。通过改进镀膜工艺的监控手段可以达到这一目的。

1990年,美国微波炉的年产量已超过2400万台。预计微波感应材料将从1988年的 $3.35 \times 10^7 \text{ m}^2$ 增加到1998年的 $2.7 \times 10^8 \text{ m}^2$ 。到那时,仅此一项的产值就会超过10亿美元。

2. 食品保鲜包装材料

随着各种各样方便食品的出现,对食品保鲜包装材料的需要越来越迫切,而且对其性能要求也越来越高。这种包装材料允许易腐食品在室温下能长期存放而不需冷冻,从而降低食品的运输和贮存费用。这种材料的主要功能是对氧气和水蒸汽的渗透率很低。美国和日本的最研究表明真空沉积 SiO_x 膜可作为 O_2 和水蒸汽的有效阻挡层。初步试验应用表明:在聚合物基底上镀 SiO_x 的包装材料表现出非常优异的性能。

食品包装用 SiO_x 膜的能效主要由膜结构和组分特性所决定,如柱状构造、密度缺陷以及化学配比。而这些特性又依次受到下列工艺参数的影响:沉积速度、基底温度和残气组分。

值得一提的是, SiO_x 除了可作为食品保鲜包装材料外,它在许多其它场合已得到广泛应用,如它可作为光学干涉组件的介电层、前表面镜的保护层以及作为在玻璃、金属和聚合物基底上沉积金属膜的附着力增强层。最近还发现, SiO_x 膜可使低轨道的空间硬件有效地耐原子氧

侵蚀。

3. 防静电薄膜材料

电子学和微机的迅速发展对防静电包装材料的需求越来越多。这种材料用于防止敏感的电子元器件、组件在运输、维修和组装过程中因高压静电放电而损伤。防静电包装的一般形式是用金属化塑料作成手套和包装袋。这种包装材料要求具有高的方块电导、高的可见光透过率（以便在不打开包装的情况下对包装内的产品情况一目了然）和长的耐久性。大面积导电膜的另一应用是作为电磁干涉（EMI）和高频干涉（RFI）的防护材料。对这种材料的需求将随90年代电子器件的迅猛发展而越来越多。

4. 太阳光控制膜

在过去十年中，对在玻璃上大面积真空沉积太阳光控制膜有着越来越多的市场。这种薄膜可使建筑玻璃反射太阳能而保留可见光。早期的太阳光控制产品是把铝化或染色的聚合物薄膜用水溶性粘合剂贴在窗玻璃上。这种产品的典型缺点是太阳光吸收率太高（随后再辐射到建筑物内部）以及在可见光和红外部分的透射/反射比太低。大面积镀膜技术的进展使能够在玻璃上直接生产出波长选择的太阳光控制产品，该产品提高了太阳能的反射而又不减少可见光的透过。

90年代太阳光控制膜技术的重点是在汽车玻璃市场。新型的汽车空气动力学设计已使汽车玻璃面积从每车5%增加到25%。仅在1985年，全世界汽车玻璃窗的年产量已达 $94.4 \times 10^6 \text{ m}^2$ 。汽车制造商计划设计出比现在更多玻璃面积的汽车。这样的设计将增加汽车内部的太阳热负荷。采用热反射玻璃将降低停车时的驻留温度和运动时的空调需求。出于对高速公路安全性考虑，要求车窗具有比现在用于建筑物的太阳光控制膜更高的可见光透过率。这需要更精巧的结构和镀膜工艺。

5. 磁、光记录薄膜材料

薄膜磁、光记录材料将为90年代大面积真空镀膜提供主要机会。过去十年间，美国、欧洲和日本大量投资开发信息贮存材料，这种材料克服了常规的金属氧化物颗粒材料所固有的密度限制。面临着被薄膜记录材料取代的威胁，使得颗粒记录材料的技术水平推进到十年前不可能达到的水平。随着超大型计算机和PC机的迅速发展，以及新技术如高分辨高清晰度电视和数字磁带的出现，信息储存技术将在90年代冲破常规的磁颗粒技术的限制而由薄膜记录材料所取代。

薄膜磁记录材料可采用在聚合物基底上蒸发或溅射磁合金的方法来得到。储存密度可由沉积膜的晶粒尺寸和结构来控制。在写和读模式下记录材料的性能由膜组分、膜厚度和表面形貌来决定。

许多薄膜结构被光记录技术所采用。每种结构依赖于材料的工作要求。一次写（不可擦除）格式可采用把激光器调谐到一预定波长使沉积的多层光学组件产生有效的吸收的方法来实现。通过多层膜的吸收层内形成微尺寸的光学不连续性的方法将信息写入记录材料，用一低功率激光器可将储存的信息读出。

一次写记录材料也可采用沉积低温合金膜的方法来作。当激光照射时，这种材料便会发生相变，从而导致材料局部反射特性的改变，然后依次用低功率激光来读出。一种有前途的可擦（写许多次）记录技术是磁—光性材料。在这项技术中，用激光将数据写入薄膜合金中，数据可以用激光来读取，用同时暴露于激光和磁场中的方法来擦除。

所有这些格式,磁、光和磁—光性记录材料,可以通过在“小面积”应用中开发出的真空薄膜技术而实现。为了保证产品有满意的性能,需要对沉积材料、沉积速率和沉积条件进行精确地控制。基底的不规则性和沉积室内颗粒的存在而引起的薄膜缺陷可导致产品存贮数据的丢失。在这方面可直接借鉴微电子工业中发展起来的污染控制方法。

三、镀膜技术的改进

在90年代,大面积真空镀膜技术的改进与革新将主要来自于下面几个方面:抽气与测量,镀膜与刻蚀工艺,在线控制与线外表面分析。

提高抽气能力和可靠性使得抽气时间短、容易得到更满意的膜特性和能够降低维修费用。特别是在大面积镀膜工业中越来越多地使用低温泵和涡轮分子泵使得能减少或消除泵油返流污染和能够进行局部抽气应用——允许在相近处发生不同的镀膜工艺过程而使污染或交互干扰降至最小。价格低廉、高可靠性的真空计的使用使得复杂的镀膜工艺得以精确控制。15年前将用于残气分析目的的质谱计用于大面积镀膜工艺的监控还觉得太庞大、太昂贵、太复杂、太难侍候。而现在新的简单便携式的、相当便宜的、高可靠的、易操作的质谱计已在大面积真空镀膜工业中得到应用。这使得那些需要精确控制镀膜环境的新产品开发成为可能。

在90年代,各种新的和混合式真空镀膜工艺将进入大面积镀膜工业,其中最具有前途的是离子束和等离子体镀膜工艺。离子束溅射沉积、离子镀、等离子体刻蚀、等离子体聚合物改性以及等离子体辅助化学气相沉积都将对90年代的大面积镀膜产品的开发与制造产生影响。

“非常规”工艺如阴极电弧镀和低压等离子体喷涂也将在大面积镀膜工业中找到新的应用。

除了在残气分析以外,实时监测和产品的功能特性控制将大大提高现有产品的性能重复性和质量,使得新的大面积产品的开发成为可能。例如,微波感应膜的制造需要对其表面电阻进行精确的测量和控制。虽然电阻监测系统过去已有,它们主要是用来估计金属膜的厚度,太厚的金属膜无法用光学法测量。如果微波感应材料的表面电阻太高,因不能吸收入射到它上面的微波能量而使其热转换效率降低;反之,电阻太低则可引起微波炉打火,导致起火。

新的结构精巧的光学系统使在大面积真空镀膜过程中能够同时监测产品的整个光学谱,这一构思使能够将光学干涉技术应用到卷绕式镀膜产品的生产上。这项技术已经实用了数十年,但仍仅限于在相当小面积的刚性离散基底上的镀膜过程使用。

在镀膜过程中采用新的温度和湿度测量仪器也将能提高90年代大面积产品的质量 and 稳定性。

70年代和80年代发展起来的线外表面分析技术也许对未来的高级大面积薄膜产品产生具大影响。显微和光谱技术的开发及其用户界面友好性的精化和改进正使现在的最精巧的工艺技术能够从微米级提高到米级。仪器和技术的精化正增加椭圆偏振仪和X衍射分析在面积技术中的价值,包括在柔性聚合物基底上的镀膜。在线外分析技术方面,90年代将集中在成象、记录、复制、打印和显示技术的开发和商品化方面。

四、湿法成膜技术的替代

在90年代,除了大面积工业真空镀膜产品开发取得成功之外,便是这一技术对环境的潜

在有利影响。美国工业界仅1988年就排出 10.87×10^6 kg的有毒化学物质进入空气,这些有毒物质主要来自于“湿法”镀膜、化学刻蚀和研磨、阳极化以及基底的清洗等。而大面积真空镀膜与刻蚀技术为许多传统的“湿法”过程提供替代方法。基于有机溶剂的“湿法”镀膜的普遍限制是不能沉积小于 $1\mu\text{m}$ 厚的均匀膜,而真空镀膜在这尺寸内却非常优异。蒸发和溅射沉积将继续取代电化学镀。

在微电子工业中部分被“干法”(等离子体)工艺所取代的化学刻蚀和研磨将在九十年代大面积应用中找到更广的用途。基底制备过程,如阳极化、清洗与整理,将被薄膜粘附增强层的真空沉积、等离子体处理以及连续溅射刻蚀过程所取代。这一取代将大大减少有机挥发物、酸、碱和含金属的液体的排放。这一与真空镀膜技术有联系的废物控制是一不可忽视的问题。

除了通过过程取代来减少或消除有毒付产品外,真空技术还为原材料节省提供了手段。例如:(1)用真空沉积取代碳氢溶剂成膜过程,可节约有机溶剂的消耗,并消除了固化期间有机物的散发;(2)用真空沉积金属层来取代聚合物/泊或纸/泊薄制品能减少金属需求量5~10倍;(3)用金属化聚合物标鉴取代固体金属标鉴可减少金属需求量200倍。

最后,随着有关控制有毒废气的新法规的出现,也将促进90年代真空技术的发展。有两个基本方法可用来减少有毒过程废物:(1)调整现有过程;(2)用满足控制标准的新的过程来取代违法过程。其中,第二个方法是消除污染在源中,是价廉有效的。而要在湿法生产过程中安装污染控制设备需要很高的费用。这使得在90年代大面积工业真空镀膜技术是一理想的取代方法。随着真空技术方面发展显然是未来可选的方向。

(编译自J.Vac.Sci.Technol. A8, 3 (1990) 2798~2801, 原文作者 P.R.Johnsen)

(上接第50页)

提供一个交流本学科今后发展动态的机会。1983年首次会议在九州大学召开。后来决定每两年召开一次。1985年在英国牛津大学举行。1987年在美国加利福尼亚大学举行。1989年在九州大学举行。1991年8月在德国召开了第五届国际研讨会。前两届会议重点研究核聚变等离子体。第三届会议起开始研讨工业领域所用的等离子体。第五届会议上两者各占一半。今后将侧重于后者。

另外,研究所还力求使之成为沟通官方与产业界的场所。经常邀请大学、官方及产业界的知名人士到研究所讲演或召开座谈会。1991年底还要召开一次题为“开拓21世纪高技术研究的市場”的讲演会。1991年3月在研究所召开了科研成果报告会。今后还要逐步计划利用研究的设施,就高科技领域内的教育与研究不断的进行新的探索。例如,作为气体电离实验的研究活动就要利用现有的第一流设备取得优异的科研成果;要积极振兴本领域的国内外市場;要把研究所当成是产业界与官方就推动和开发高技术而进行交流和交换信息的重要场所。

(编译自日“真空”, 34, 6 (1991) 565~568 原文作者 村岡克紀等)