

等离子体处理提高金属镀层与有机基底附着力的研究

霍纯青 桑利军 陈强* 岳蕾 付亚波

(北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 等离子体物理及材料研究室 北京 102600)

Interfacial Adhesion of Al Coatings and Plasma Modified Polymethylmethacrylate Substrates

Huo Chunqing, Sang Lijun, Chen Qiang*, Yue Lei, Fu Yabo

(Lab of Plasma Physics and Materials, Printing & Packaging Material and Technology
Beijing Key Laboratory, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract The aluminum coatings were deposited by reactive magnetron sputtering on polymethylmethacrylate (PMMA) substrates, surface modified with plasma cleaning and on the transition layer coated PMMA substrates. The microstructures and properties of the Al coating were characterized with atomic force microscopy (AFM) and conventional mechanical probes. The results show that the surface modification with oxygen or argon plasma significantly improves the corrosion resistance and the adhesion at the interface of the Al films and PMMA substrates. Besides, the transition layers of either epoxy or SiO₂ may also considerably strengthens the interfacial adhesion, but the surface corrosion resistance of the films on epoxy covered PMMA could be problematic.

Key words Plasma treatment, Magnetron sputtering, Al coatings, Adhesion

摘要 利用反应磁控溅射技术在有机玻璃(亚克力板)上完成Al的膜层制备,并进行了膜层表面的光泽度、附着力和耐腐蚀性等研究。实验发现,采用这种技术制备的Al膜具有较高的光泽度。在Al膜上沉积一层氧化硅薄膜可以提高耐腐蚀性但不会对Al膜的光泽度产生影响。但是金属薄膜在有机基材上的附着力较差,大约在6N左右。为此可以利用Ar、O₂等离子体对有机玻璃表面进行清洗,或者在薄膜表面添加过渡层,即在镀膜之前先在基材上镀一层其他材料,然后再镀金属膜。实验发现环氧材料或SiO₂作为过渡层,薄膜的附着力有显著提高。但需注意提高耐腐蚀性的同时不能影响薄膜光泽度和附着力。

关键词 等离子体处理 磁控溅射 Al膜 附着力

中图分类号:O539 文献标识码:A 文章编号:1672-7126(2008)04-379-04

有机玻璃化学名为聚甲基丙烯酸酯(PMMA),由于它具有良好的电绝缘性能、化学稳定性和耐老化性,常温下具有较高的机械强度及良好的抗潮性能,并且质量轻,易于加工,透光率高,因此在仪器、仪表零件、汽车配件、工艺制品和电器绝缘材料等方面得到广泛应用^[1]。但在工业应用中,因特殊要求,如作金属载体,有时会出现附着力达不到要求等问题。采用表面处理技术,如经过等离子体处理后会具有更高的利用价值,应用的领域更广泛。本文研究有机玻璃表面等离子体处理的工作,采用磁控溅

射方法在有机玻璃上镀上一层金属膜后,利用CSPM4000扫描探针显微镜、10%氢氧化钠溶液、MFT-4000多功能材料表面性能试验机,对膜的表面形貌、光泽度、耐腐蚀性及附着力进行了测试,并重点对附着力的提高进行了多种改进。

1 实验装置及材料

本文的实验装置为反应性磁控溅射装置,具有溅射速率高,基底升温小^[2]等优点。实验是在DM-450型镀膜机上对10cm×10cm有机玻璃进行表

收稿日期:2007-09-25

基金项目:北京市教委项目(PXM2007_014223_134059)

*联系人:Tel:(010)60261099,E-mail:chenqiang@bigc.edu.cn

面镀膜。DM-450型镀膜机设备原理图如图1所示。利用此装置在本底气压为 3.0×10^{-3} Pa,工作气压为0.1 Pa~10 Pa,通入流量为10 sccm的氩气,功率为6 W~30 W左右时在有机玻璃上经1 min~5 min镀一层金属Al膜。

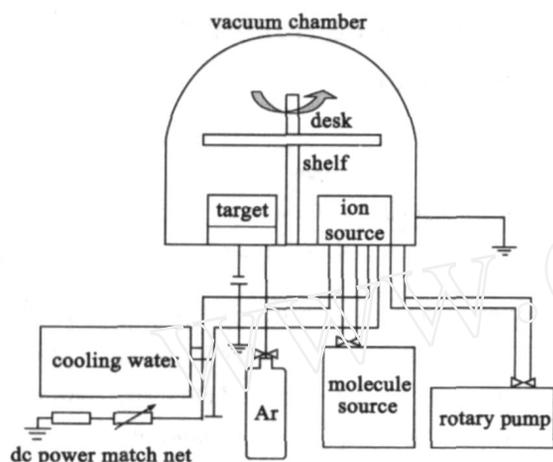


图1 反应磁控溅射装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of the magnetron sputtering setup

利用AFM原子力显微镜观测膜层表面形貌。AFM测量原理为:样品放置在扫描器上方,扫描器中的压电陶瓷管在外加电压的作用下,可以在X、Y和Z方向上独立运动。扫描探针显微镜探头中的激光器发出激光,照射在探针的尖端背面,经反射后,落在光斑位置检测器上。光斑位置检测器上下部分的光强差产生了上下部分的电压差,通过测量这个电压差,就可以得到光斑位置的变化量,从而反映样品的表面形貌^[3]。本实验测量采用本原生产的CSPM4000扫描探针显微镜。

利用MFT-4000多功能材料表面性能试验机测定附着力,装置原理如图2所示:

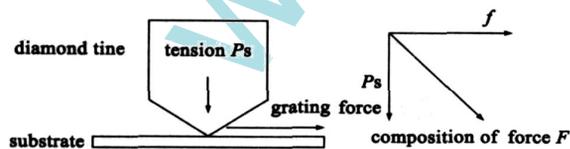


图2 附着力测定装置原理图

Fig.2 Principle of the adhesion measurement

压力和摩擦力的合力产生了一个剥离力,将膜层从基材上剥离下来,通过测定临界剥离力的大小,

即可判断膜与基材的附着力好坏。它与基体的种类、硬度、粗糙度有关,与薄膜的性质、硬度、粗糙度有关,与薄膜—基材组合的结构有关,因此应结合摩擦力试验法和显微镜观察划痕形貌来找到最准确的临界载荷。

2 实验结果

2.1 光泽度测试

未镀Al膜之前的有机玻璃同普通玻璃类似,无色透明。镀了金属Al的膜层光泽度非常好,肉眼观察发现膜层带有金属光泽,光亮平整,而且可以清晰的映照出物体,说明光泽度已达到一定程度了。

2.2 表面形貌

如图3所示,在0.1 Pa的条件下薄膜表面形貌图显示薄膜表面颗粒度比较均匀,粗糙度较低。

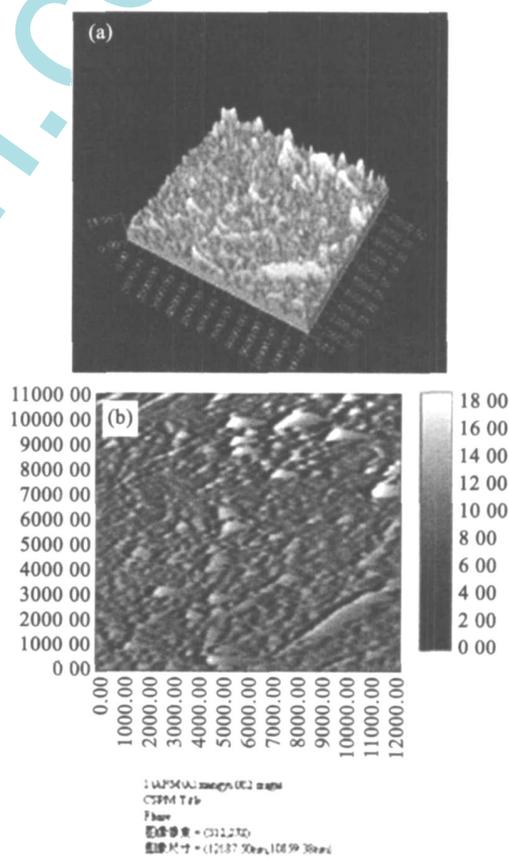


图3 薄膜的AFM形貌(a)三维图,(b)相位图

Fig.3 AFM images (a) three-dimensional fig.;(b) phasic fig.

2.3 附着力

影响附着力的因素除衬底温度外还与衬底的面状况和等离子体处理参数等有关^[4]。

通过材料表面性能试验机在加载速度为 20 N/m,终止载荷为 20 N,划痕长度为 20 mm 时测定的关系图如图 4 所示。

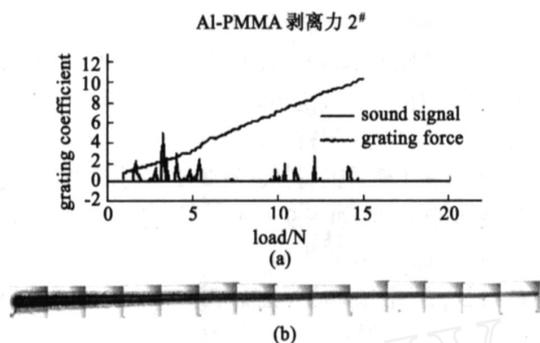


图 4 剥离力测试 (a) 载荷与摩擦系数关系, (b) 显微镜观察

Fig. 4 Testing of peel off force (a) connection of load and grating coefficient, (b) observe through microscope

结合图表,通过显微镜观察确定临界载荷在 6 N 左右,即附着力较低。

因此,需要通过相应方法来增强薄膜的附着力。但在这里需要注意金属 Al 与有机玻璃的附着力增加不能影响其光泽度。

增加附着力的方法通常有以下几种:对基体进行清洁处理;提高基体温度;制造中间过渡层;采用溅射方法等^[5]。依据实验室的实际条件,选用了如下几个方法进行附着力提高的实验:

(1) Ar 气等离子体清洗表面

放置好样品后,在正式镀膜之前先将基材用 Ar 气清洗一下(在同一设备上),在本底气压为 $4.0 \times$

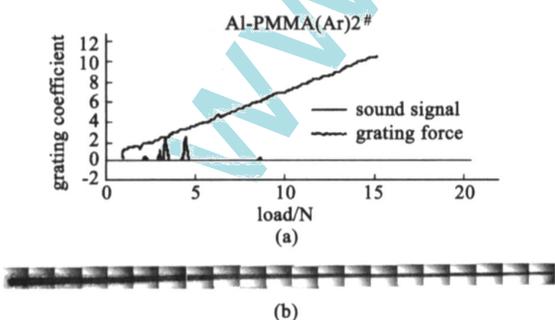


图 5 剥离力测试 (a) 载荷与摩擦系数关系, (b) 显微镜观察

Fig. 5 Testing of peel off force (a) connection of load and grating coefficient, (b) observe through microscope

10^{-3} Pa,工作气压为 1.0 Pa 条件下,通入 20 sccm 的氩气,功率为 30 W 时清洗 10 min,以除去基材表面的杂质,提高附着力。通过材料表面性能试验机在加载速度为 20 N/m,终止载荷为 20 N,划痕长度为 10 mm 时测定的关系图如图 5 所示。

确定临界载荷在 6 N 稍高处,即附着力的提高不明显。

(2) O₂ 等离子体清洗表面

先用 O₂ 对基材表面进行清洗,然后再进行镀膜。清洗条件为本底气压抽至 4.0×10^{-3} Pa,工作气压为 1.0 Pa 条件下,通入 20 sccm 的氧气,在功率为 30 W 时清洗 10 min。O₂ 不仅能够除去基材表面的杂质,可以使基材表面粗糙化,同时使表面接枝活性基团。这样可以进一步提高基材与金属膜的附着力。仍利用材料表面性能试验机在加载速度为 20 N/m,终止载荷为 20 N 划痕长度为 5 mm 时测定的关系图如图 6。

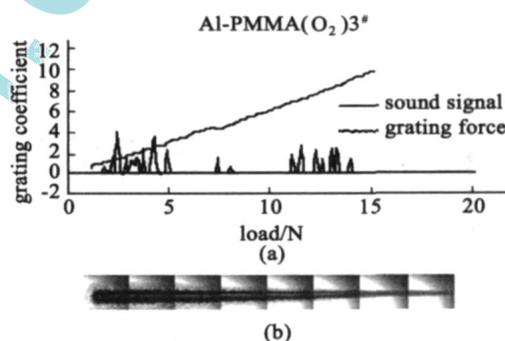


图 6 剥离力测试 (a) 载荷与摩擦系数关系, (b) 显微镜观察

Fig. 6 Testing of peel off force (a) connection of load and grating coefficient, (b) observe through microscope

确定临界载荷在 8 N 稍高处,即附着力稍有提高。

(3) 加过渡层

a. 沉积 SiO₂ 过渡层。在基材表面镀上一层 SiO₂,然后再镀金属膜。在加载速度为 20 N/m,终止载荷为 30 N,划痕长度为 5 mm 时测定的关系图如图 7 所示。

结果表面金属膜与 SiO₂ 的结合力要优于与有机基材的结合力,附着力提高,临界载荷可以达到 10 N 左右。

b. 环氧材料过渡层。采用环氧材料作为过渡层,结果发现在加载速度为 20 N/m,终止载荷为 20

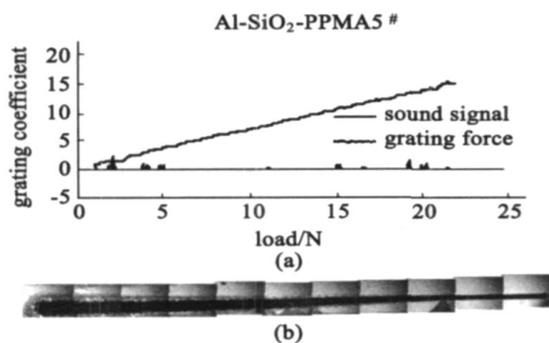


图7 剥离力测试(a)载荷与摩擦系数关系, (b)显微镜观察

Fig. 7 Testing of peel off force (a) connection of load and grating coefficient, (b) observe through microscope

N, 划痕长度为5 mm时测定的关系图如图8所示。

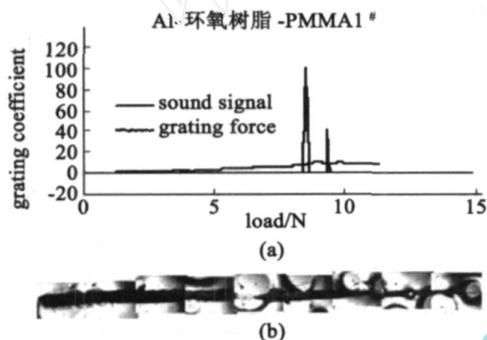


图8 剥离力测试(a)载荷与摩擦系数关系, (b)显微镜观察

Fig. 8 Testing of peel off force (a) connection of load and grating coefficient, (b) observe through microscope

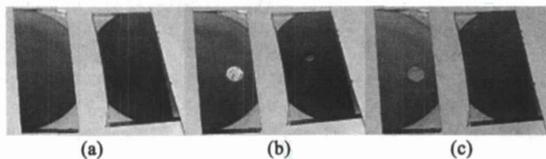


图9 滴加NaOH前后不镀SiO₂(左)与镀SiO₂(右)耐腐蚀性对比(a)滴加前,(b)滴加中,(c)滴加1 min后

Fig. 9 The contrast of causticity without SiO₂ (left) and with SiO₂ (right) before and after dripping (a) before; (b) dripping; (c) 1 min after

临界载荷也达到了10 N左右,说明附着力有显著提高。由于附着力与表面均匀性有很大关系,所以在过渡层涂敷的较均匀时附着力会提高的更多。

2.4 耐腐蚀性

根据国标,配制10%的NaOH溶液,将一小滴溶液滴在镀了膜的基材表面,观察膜层,发现未镀硅膜的膜层上溶液中有气泡出现,而镀了硅膜的膜层上却没有发生变化。等待一分钟后,擦干液滴,未镀硅膜的基材滴上溶液的膜部分被腐蚀,露出基材,而镀了硅膜的却没有,如图9所示。说明膜层的耐腐蚀性能有所提高。结果表明,由于硅为无机材料,其镀层结构致密,空隙率低等优点,对镀层起到了保护作用,使耐腐蚀性增强。

3 结论

利用磁控溅射在有机玻璃上镀金属Al膜之前,可以先加一层过渡层,既不会对膜的光泽度、均匀性造成影响,还可以显著提高膜层与有机基材的附着力,解决了金属与有机基材附着力较差的难题。此外,在金属膜之上再加一层硅膜,可以在不改变薄膜其它性能的基础上提高薄膜的耐腐蚀性,这表明此工艺可以应用在工业应用中。

参考文献

- [1] 王晓丽,陈亚苟,赵国巍.等离子体表面改性法改善有机玻璃抗静电性能的研究,塑料工业,2006,34(增刊):212
- [2] 杨长胜,程海峰,唐耿平,等.磁控溅射铁磁性靶材的研究进展,真空科学与技术学报,2005,5(5):372
- [3] 傅剑宇,陈大鹏,焦斌斌,等.基于原子力显微镜的悬臂梁微尖端器件应用新进展,电子工业专用设备,2007,36(1):10-11
- [4] 孙承松,魏永广,关艳霞.溅射条件对SiO₂膜力学特性的影响,沈阳工业大学学报,1999,21(3):205
- [5] 崔彩娥,缪强,潘俊德.薄膜与基体间的附着力测试,电子工艺技术,2005,26(5):295