

提高金属涂层与有机基材附着力的表面改性研究

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, 北京大兴, 102600

摘要 利用等离子体技术在有机玻璃(亚克力版)上完成金属铝的膜层制备, 进行了膜层表面的光泽度、附着力和耐腐蚀性等研究。实验发现采用磁控溅射制备的金属Al膜的光泽度非常好, 镀层为镜面光洁。而为了提高耐腐蚀性, 在金属膜上镀了一层硅薄膜, 结果对Al膜的光泽度没有影响。同时, 根据国家标准, 在配制10%的NaOH溶液中进行耐腐蚀性测试, 结果表明铝膜表面没有任何被腐蚀的现象产生, 薄膜耐腐蚀性能良好。但是金属薄膜在有机基材上的附着力较差, 为此进行了利用Ar、O₂等离子体对有机玻璃表面进行清洗, 其目的一是对表面进行清洗, 以除去其表面附着的杂质污染物; 其次等离子体轰击使表面变得更粗糙, 有利于提高其对金属膜的附着力; 此外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。实验发现环氧材料和SiO₂作为过渡层, 薄膜的附着力显著提高。

关键词 等离子体应用; 磁控溅射; 附着力

The study of adhesive between Al layer on PMMA surface by plasma treatment

ABSTRACT: Using magnetron sputtering reactor technology metal coatings such as Al was deposited on the surface of PMMA. In this process, we have explored the brightness, anti-corrosion and adhesion of the Al coatings. It is found that the film is very brightness as a mirror. The nano-scale deposited silicon oxide layer on Al surface for anti-corrosion propose did not decay the brightness. The anti-corrosion experiment, by the national standard of immersion in 10% NaOH solution for 1min, demonstrated no corrosive phenomena. However, the adhesion between metal coating and PMMA is relatively small. So lots of works were done for this propose. Firstly, we used Ar and O₂ plasma to clean PMMA surface, in which plasma can clean and remove the impurity from the surface besides the roughness by the radical bombardment. Then we coated a transition layer on the surface before deposition the metal. We found that transition layer of epoxy and SiO₂ can improve the adhesion notably. At the same time, there is still one problem we should pay attention the transition layer may affect the coating brightness and endure ability.

1. 前言

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, 常温下有较高的机械强度及良好的抗潮湿性能, 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，利用多种测试仪器方法对膜的表面形貌、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。

2. 实验装置及材料

磁控溅射技术是利用磁场控制辉光放电产生的等离子体来轰击出靶材表面的粒子并使其沉积到基片表面的一种技术。磁控溅射具有以下优点：(1) 溅射出来的粒子能量为几十电子伏特，比蒸镀粒子的能量大，所以膜/基结合力较好，成膜较致密；(2) 可实现大面积靶材的溅射沉积，其沉积面积更大，更均匀；(3) 可用于高熔点金属、合金和化合物材料成膜；(4) 溅射速率高，基底升温小^[2]。当在直流溅射和射频溅射的基础上，通入反应性气体，利用反应性气体放电和磁控溅射产生的粒子之间的化学反应来沉积薄膜叫反应性溅射^[3]。

实验是在DM-450型镀膜机上对10cm×10cm有机玻璃进行表面镀膜。DM-450型镀膜机设备图下如所示。其中a为原理图，b—实物照片。利用此装置在本底气压为 3.0×10^{-3} Pa，工作气压为0.1~10Pa，通入10sccm 的Ar气，功率为6W~30W左右时在有机玻璃上经1~5min镀一层金属Al膜。

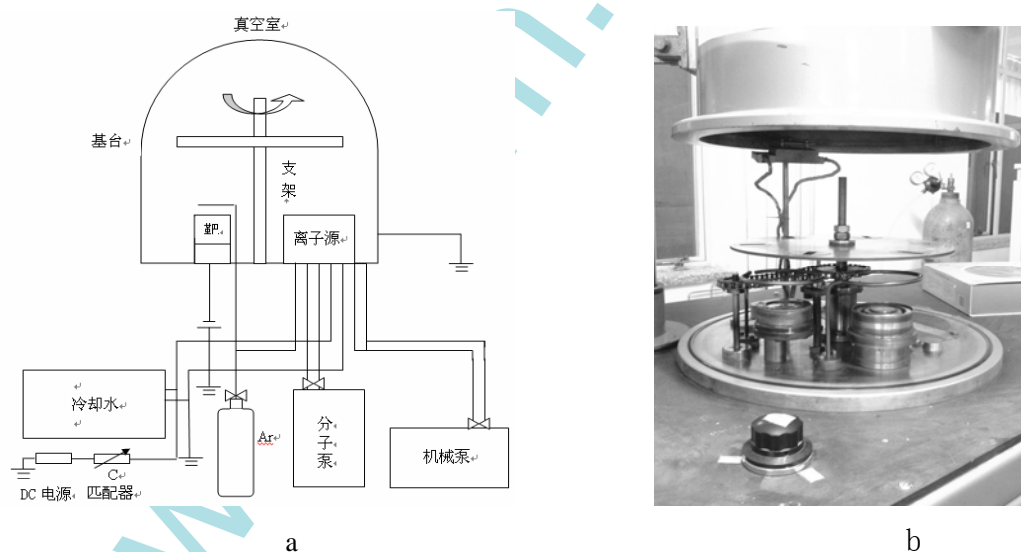


图1 反应磁控溅射装置图 (a—原理图, b—照片图)

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。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。装置原理如下图所示：

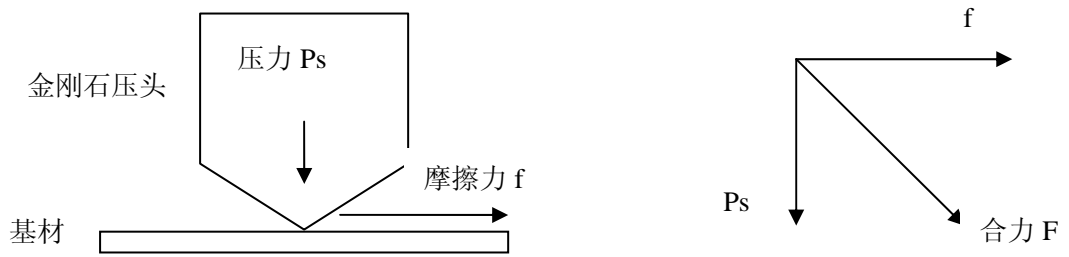


图2 附着力测定装置原理图

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—基组合的结构有关，因此应结合摩擦力试验法和显微观察划痕形貌来找到最准确的临界载荷。

3. 实验结果

3.1 光泽度测试

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，并且光亮如镜面，说明光泽度已达到一定程度了。



图3 金属Al膜的镜面反射

2.2耐腐蚀性

配制10%的NaOH溶液，用一次性滴管取一小滴溶液点在镀了膜的基材表面，观察膜层，发现滴上溶液的部分有气泡出现。等待一分钟后，擦干液滴，滴上溶液的膜部分被腐蚀，露出基材。

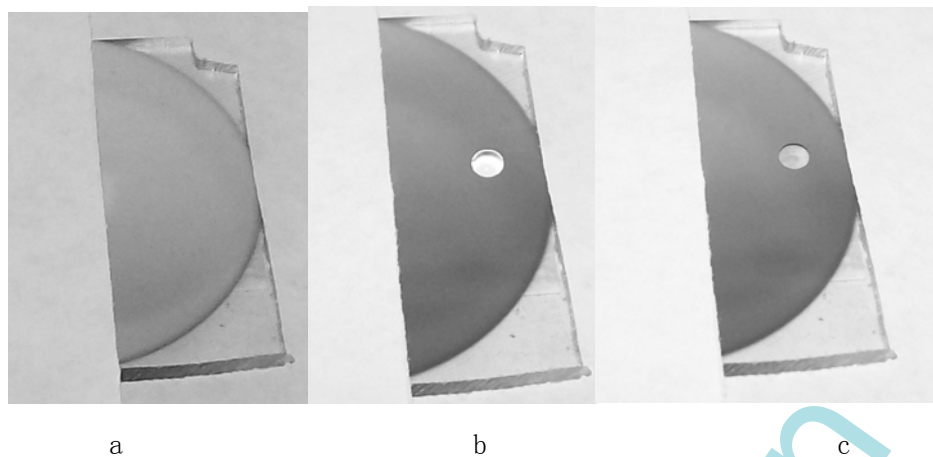


图4 滴加NaOH前后耐腐蚀性对比 (a-滴加前, b-滴加中, c-滴加1min后)

2.3 表面形貌

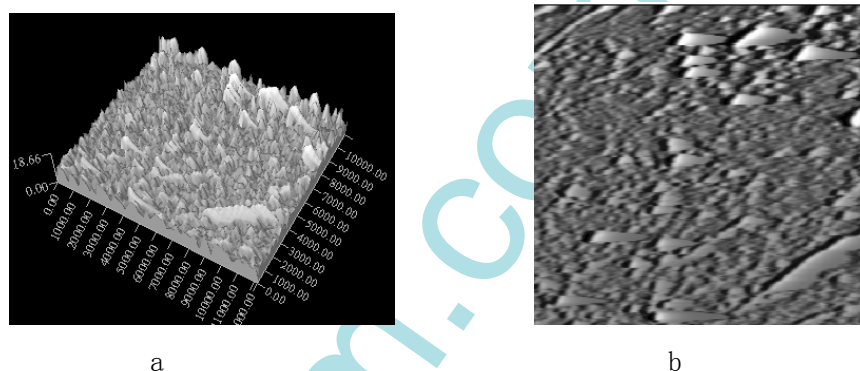


图5 AFM 形貌 (a-三维图, b-相位图)

如图5所示, 在0.1Pa的条件下薄膜表面形貌图显示薄膜表面颗粒度比较均匀。

2.4 附着力

影响附着力的因素除衬底温度外还与以下几个因素有关: ①衬底的表面状况。要求基片表面既清洁又要有活性, 就是说除装片前的严格清洗外, 由于表面的吸附(在 10^{-3} Pa压力1min即可吸附一个单分子层)作用会使其表面的化学键达到饱和。使淀积物不能与基片形成适当的化学键, 这也会降低膜的附着力。从工艺上改进就是在淀积前进行烘烤或轰击活化处理, 对溅射工艺来说就是进行烘烤和反溅, 促进吸附的气体解吸; ②等离子体处理参数。这是由于在高电压作用下溅射下来的分子能量增加, 使部分高能量的分子产生注入现象, 形成一个微合金层^[4]。

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

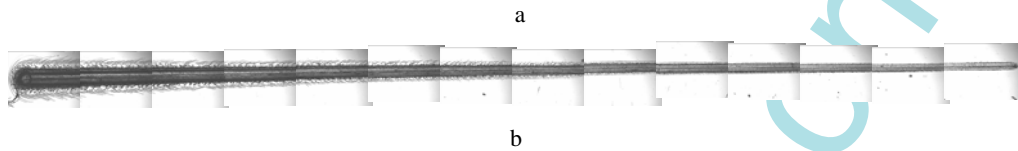
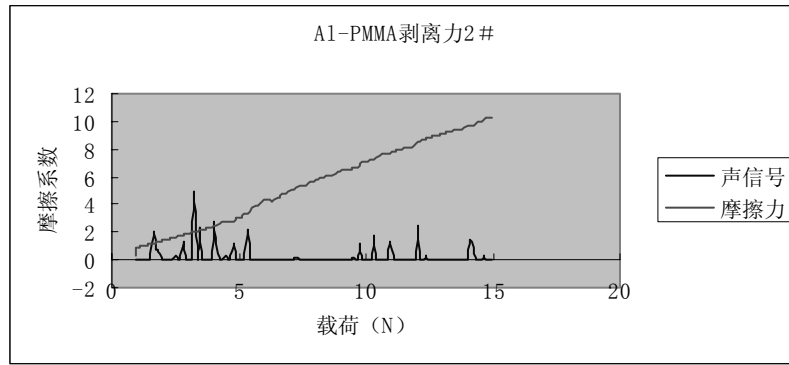


图6 剥离力测试(a-载荷与摩擦系数关系, b-显微镜观察)

结合图表, 通过显微镜观察确定临界载荷在6N左右, 即附着力较低。

因此, 采用薄膜表面处理, 增强其附着力。但在这里需要注意金属A1与有机玻璃的附着力增加不能影响其光泽度。

(1) Ar气等离子体清洗表面

在镀膜之前先将基材用Ar气清洗一下, 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20N/M, 终止载荷为20N, 划痕长度为10mm时测定的关系图如下:

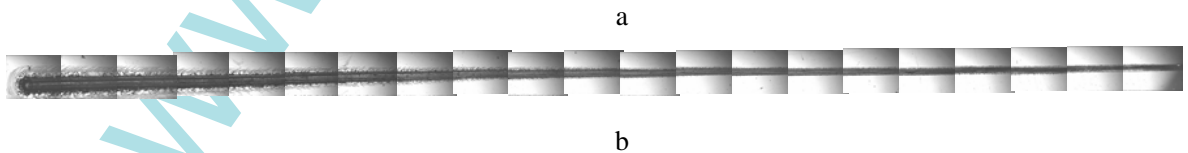
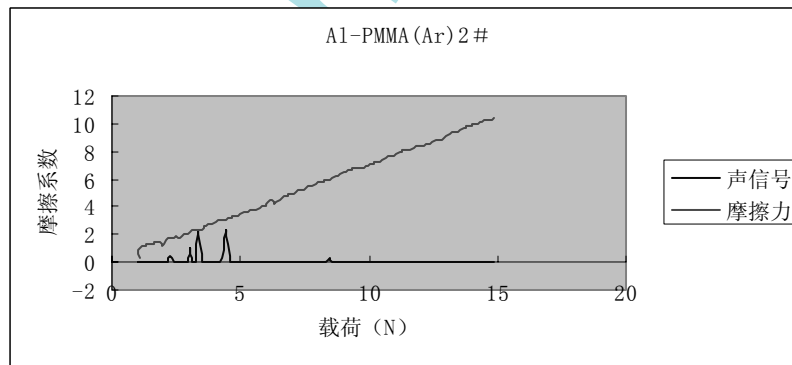


图7 剥离力测试(a-载荷与摩擦系数关系, b-显微镜观察)

确定临界载荷在6N稍高处, 即附着力的提高不明显。

(3) O₂等离子体清洗表面

先在平板式电容耦合等离子体化学气相沉积装置上用O₂对基材表面清洗。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20N/M，终止载荷为20N，划痕长度为5mm时测定的关系图如下：

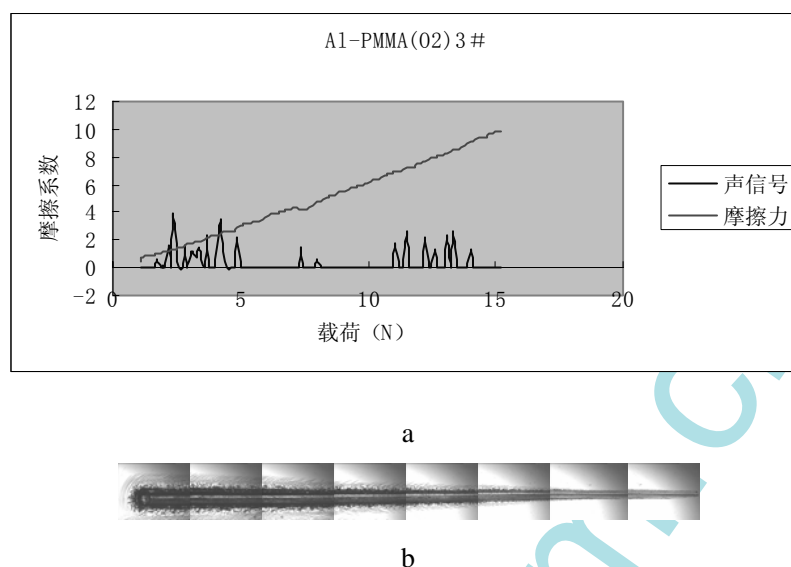


图8 剥离力测试(a-载荷与摩擦系数关系, b-显微镜观察)

确定临界载荷在接近8N稍高处，即附着力稍有提高。

(4) 加过渡层

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20N/M，终止载荷为30N，划痕长度为5mm时测定的关系图如下：

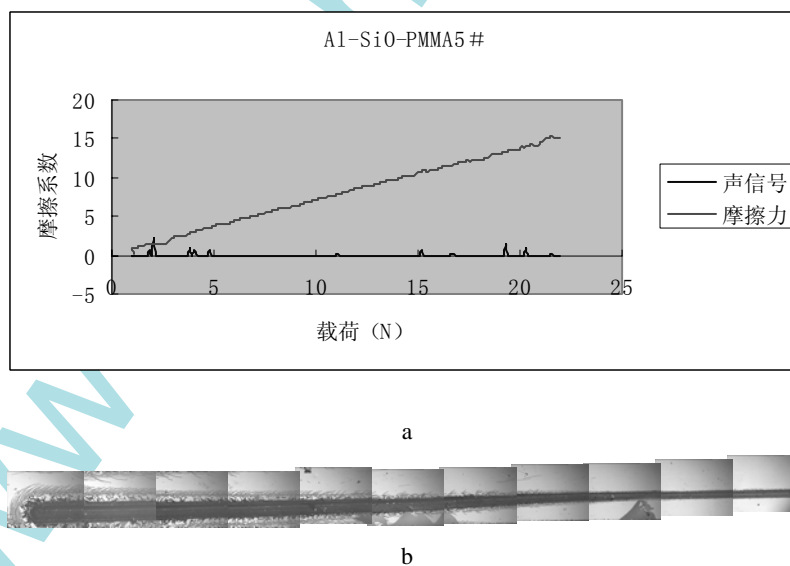
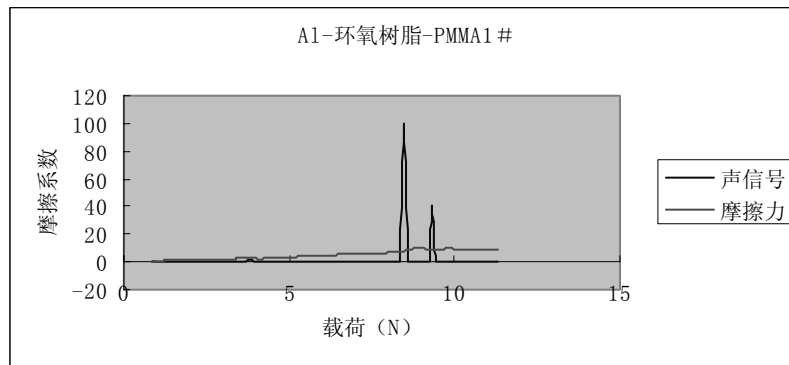


图9 剥离力测试(a-载荷与摩擦系数关系, b-显微镜观察)

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10N左右。

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20N/M，终止载荷为20N，划痕长度为5mm时测定的关系图如下：



a



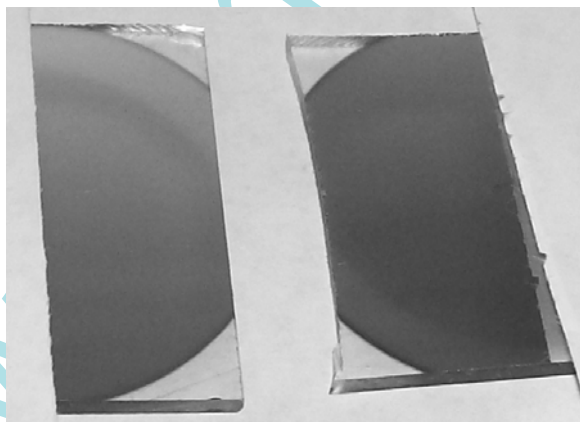
b

图10 剥离力测试(a-载荷与摩擦系数关系, b-显微镜观察)

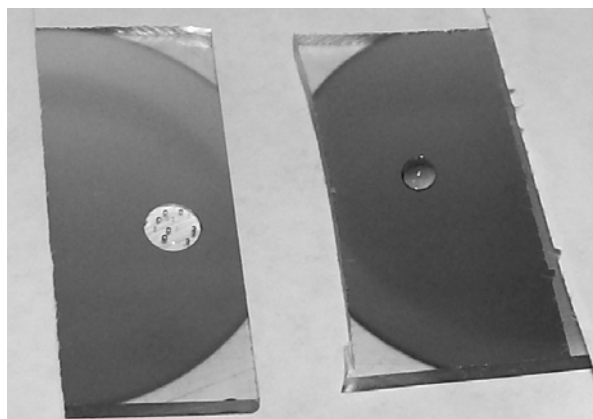
临界载荷也达到了10N左右, 说明附着力有显著提高。由于附着力与表面均匀性有很大关系, 所以在过渡层涂敷的较均匀时附着力会提高的更多。

2.5 耐腐蚀性

为了提高膜层的耐腐蚀性能, 我们在已经镀好的A1膜上面镀了一层硅膜。结果表明, 由于硅为无机材料, 其镀层结构致密, 空隙率低等原因, 对镀层起到了保护作用, 耐腐蚀性强。



a



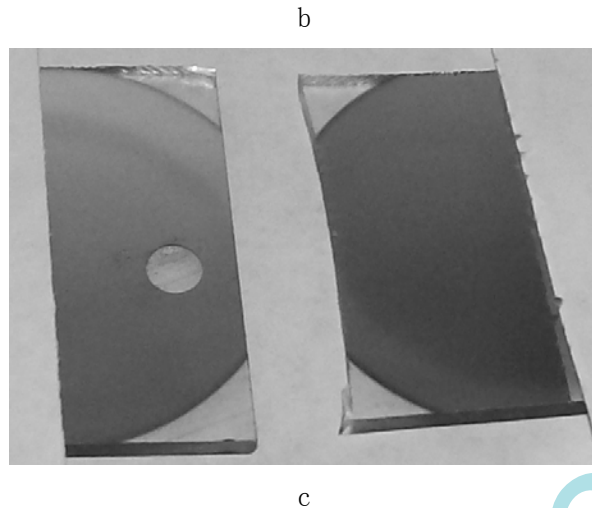


图11 滴加NaOH前后不镀SiO₂ (左) 与镀SiO₂ (右) 耐腐蚀性对比
(a-滴加前, b-滴加中, c-滴加1min后)

三. 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, 陈亚芍, 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, 第34卷增刊, 2006年5月, 第212页
- [2] 杨长胜, 程海峰, 唐耿平, 李效东, 楚增勇, 周永江, 磁控溅射铁磁性靶材的研究进展, 真空科学与技术学报, 2005年9、10月, 第25卷, 第5期, 第372页
- [3] 周美丽, 等离子体制备PEO-like/Ag功能性薄膜研究, 北京印刷学院硕士学位论文, 2007年1月
- [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, 第21卷, 第3期, 1999年, 第205页