

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.02.006

溅射工艺参数对 SiO₂/PET 包装膜结合强度的影响

丁泽良, 孙 敏, 王文韬

(湖南工业大学 机械工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 采用磁控溅射工艺制备了 SiO₂/PET 包装膜, 研究了射频功率、溅射时间、本底真空度和氩气流量等工艺参数对膜结合强度的影响。结果表明: 随着射频功率、氩气流量的增大和溅射时间的增加, 膜的结合强度均呈现出先增大后减小的变化趋势; 本底真空度越高, 薄膜的结合强度越大; 所设的 4 个工艺参数中, 溅射时间对薄膜结合强度的影响最大, 射频功率次之, 本底真空度和氩气流量的影响最小。

关键词: 磁控溅射; PET; SiO₂ 薄膜; 工艺参数; 结合强度

中图分类号: TB487 O612.5

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2013)02-0026-04

Effect of Process Parameters on the Adhesion Strength of SiO₂/PET Packaging Films by Magnetron Sputtering

Ding Zeliang, Sun Min, Wang Wentao

(School of Mechanical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: SiO₂/PET packaging films were prepared by magnetron sputtering. The effects of sputtering power, sputtering time, vacuum degree, and argon flow on the adhesion strength of films were researched. Results showed that the adhesion strength increased with the rise of sputtering power, sputtering time and vacuum degree, and then showed a little downtrend. Among the four process parameters, the sputtering time exhibited the greatest impact on the adhesion strength, while vacuum degree and argon flow revealed the slightest influence on the adhesion strength, and the influence of the sputtering power appeared intermediate.

Key words: magnetron sputtering; PET; SiO₂ films; technological parameters; adhesion strength

0 引言

随着生活水平的不断提高, 人们对食品包装材料的要求也越来越高, 尤其是对食品包装膜提出了更多更高的要求。近年来, 微波加热技术发展迅速, 对于要求微波加热, 以及需经微波杀菌消毒的一类商品的包装材料, 不仅要有优良的阻隔性能, 而且

还要具备耐高温、微波透过性良好等性能。

SiO_x 复合包装膜因具有阻隔性能良好、使用温度范围较宽、耐蒸煮性能佳、可微波性能优良、透明度佳和环保性能好等优异性能^[1], 已被广泛应用于各种商品的包装, 尤其是在食品、药品、化妆品等芳香型商品包装方面, 应用更为广泛^[2-4]。而 SiO_x 镀膜与基材之间的结合强度会影响薄膜性能的可靠

收稿日期: 2013-02-26

基金项目: 湖南省产学研结合专项计划基金资助项目(2010XK6065)

作者简介: 丁泽良(1966-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 博士生导师, 主要从事陶瓷材料方面的教学与研究, E-mail: xmcdzl@163.com

性和应用的可能性。已有的文献表明^[5-11],国内外对于SiO_x复合包装膜的制备工艺和性能指标研究较多,而关于薄膜结合强度的报道很少。因此,本文拟采用磁控溅射工艺制备SiO₂/PET复合包装膜,通过改变射频功率、溅射时间、氩气流量、本底真空度4个工艺参数,探讨不同溅射工艺参数对复合薄膜结合强度的影响规律,为进一步优化工艺参数、提高薄膜性能提供理论指导。

1 试验

1.1 材料

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate,简称PET)薄膜,厚度为12 μm,北京创世空间薄膜科技有限公司生产;SiO₂靶材,规格为φ75×4 mm,纯度为99.999%,北京泰科诺科技有限公司生产;氩气Ar,纯度为99.99%,株洲九方气体公司生产;丙酮,天津市富宇精细化工有限公司生产;无水乙醇,天津市大茂化工试剂厂生产;E-44环氧树脂胶,宜春远大化工有限公司生产。

1.2 仪器

高真空磁控溅射镀膜机,JCP-450型,北京泰科诺科技有限公司生产;附着力测试仪,AT-M型,美国DeFelsko公司生产;超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;真空干燥箱,上海和呈仪器制造责任有限公司生产。

1.3 试验方法

1) PET薄膜的表面预处理

先用蒸馏水冲洗PET膜1 min,然后用丙酮超声清洗15 min,再用无水乙醇超声清洗30 min,最后放到真空干燥箱中烘干。

2) PET表面沉积SiO₂薄膜

制备SiO₂薄膜的JCP-450型高真空磁控溅射镀膜机主要由真空系统、镀膜真空室、三英寸磁控溅射靶、旋转基片台、基片台加热装置、工作气体供给管路、水冷系统和控制等部分组成。试验时以PET基底作为阳极,SiO₂作为阴极。试验工艺参数的选择范围是:本地真空度 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-4}$ Pa,氩气流量为5~25 mL/min,溅射时间为45~135 min,射频功率为100~300 W,靶材与基片间距离65 mm。

3) SiO₂/PET复合膜结合强度的检测

利用附着力测试仪检测SiO₂/PET复合膜的结合强度。检测时,先将制备好的SiO₂/PET复合膜粘接在φ50 mm的铝锭上,然后根据拉脱法原理测量SiO₂与PET膜之间的结合强度。

2 结果与讨论

2.1 射频功率对SiO₂/PET包装膜结合强度的影响

设定溅射时间为45 min,氩气流量为10 mL/min,本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa,改变射频功率,得到不同射频功率下制备的SiO₂/PET复合包装膜的结合强度,如图1所示。

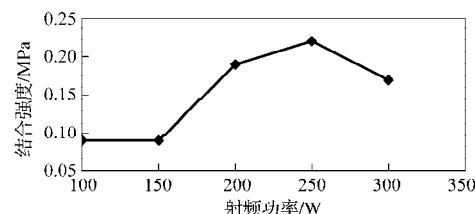


图1 射频功率对SiO₂/PET包装膜结合强度的影响

Fig. 1 The effect of sputtering power on adhesion strength of SiO₂/PET packaging films

由图1可以看出,当射频功率为100 W和150 W时, SiO₂/PET复合包装膜的结合强度没有变化;但是当射频功率为200 W时,其结合强度提高到了0.19 MPa;当射频功率为250 W时,结合强度则达到最大值,为0.22 MPa;之后,结合强度又随着射频功率的增大而呈现出减小的趋势。这是因为:当射频功率较低时,溅射率和溅射气体的离化率较小,氧化硅粒子达到PET表面的几率很小,从而导致吸附在PET表面的氧化硅粒子较少,界面结合强度较小;随着射频功率的增大,溅射率升高,溅射气体离化率也升高,氧化硅粒子到达衬底的几率增大^[12],界面结合强度增大;但射频功率过大时,会导致溅射粒子能量过大,容易出现注入衬底的现象,从而影响薄膜沉积效率,导致结合强度降低。

2.2 溅射时间对SiO₂/PET包装膜结合强度的影响

已有研究表明,在其它溅射工艺参数不变的情况下,随着溅射时间的延长,薄膜厚度会增加^[13]。设定射频功率为200 W,氩气流量为10 mL/min,本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa,改变溅射时间,图2为不同溅射时间下制备的SiO₂/PET复合包装膜的结合强度变化曲线。

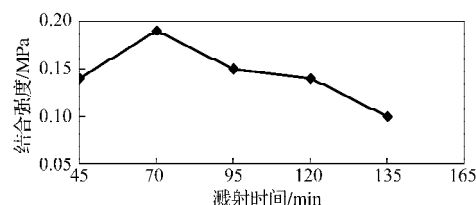


图2 溅射时间对SiO₂/PET包装膜结合强度的影响

Fig. 2 The effect of sputtering time on adhesion strength of SiO₂/PET packaging films

图2显示,当溅射时间由45 min增加到135 min时, SiO_2/PET 复合包装膜的结合强度呈现出先增大后减小的变化趋势,其中溅射时间为70 min时的结合强度达到最大值。这是因为薄膜附着力与表面能有关,当溅射时间较短时,镀膜的表面能较低,于是薄膜的附着力较小;随着溅射时间的延长,镀膜的表面能增大,附着力也随之增大。不过,当溅射时间过长时,薄膜生长模式逐渐转化为岛状,薄膜原子收缩成团,表面能减小^[14],拉脱时容易成片脱落,导致附着力减小。

2.3 氩气流量对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响

在磁控溅射镀膜工艺中,氩气是介质气体,为溅射提供轰击靶材所需的等离子。设定射频功率为200 W,溅射时间为45 min,本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa,改变氩气流量,得到氩气流量对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响曲线如图3所示。

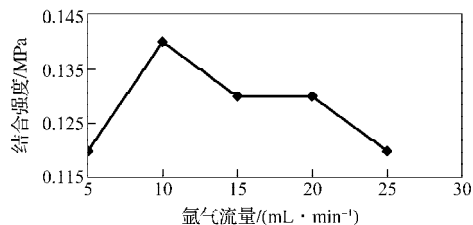


图3 氩气流量对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响

Fig. 3 The effect of argon flow on adhesion strength of SiO_2/PET packaging films

由图3可见,氩气流量较小和较大时,膜的结合强度均较小,较适合的氩气流量为10 mL/min。这是因为:氩气流量较小时,真空室内的气压较低,氩离子密度较小,会导致溅射速率减小,降低薄膜的结合强度;但氩气流量过大时,会提高真空室内的气压,缩短气体的平均自由程,影响溅射速率,也会导致薄膜的结合强度降低。

2.4 本底真空度对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响

设定射频功率为200 W,溅射时间为45 min,氩气流量为10 mL/min,改变本底真空度,得到本底真空度对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响曲线如图4所示。

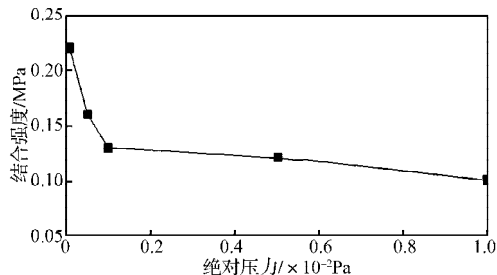


图4 本底真空度对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响

Fig. 4 The effect of base pressure on adhesion strength of SiO_2/PET packaging films

以绝对压力表示真空度时,绝对压力的数值越小,越接近绝对真空度,也就是真空度越高。因此,由图4可见,薄膜结合强度随本底真空度的提高而增大。这是因为:较高的真空度能保证氧化硅粒子在尽可能无碰撞的条件下达到基材表面,且微粒到达基材表面时尚有部分活化能量,有利于微粒之间、微粒与基材之间相互作用,形成牢固膜层^[9]。

2.5 溅射工艺参数的相关性分析

采用正交实验法研究了射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度4个工艺参数对 SiO_2/PET 包装膜结合强度的影响,所得正交实验结果如表1所示。表中结果显示:

1) 射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度4个工艺参数较好的水平取值分别为200 W, 90 min, 20 mL/min, 1.5×10^{-4} Pa;

2) 4个溅射工艺参数中,对 SiO_2/PET 包装膜结合强度影响最大的是溅射时间,其次是射频功率,影响最小的是溅射气压与本底真空度。

表1 正交实验结果

Table 1 Orthogonal experiment results

编号	射频功率/W	溅射时间/min	氩气流量/(mL·min ⁻¹)	本底真空度/Pa	结合强度/MPa
B1	100	45	10	1.0×10^{-2}	0.09
B2	100	90	20	1.0×10^{-3}	0.14
B3	100	135	30	1.5×10^{-4}	0.09
B4	200	45	20	1.5×10^{-4}	0.14
B5	200	90	30	1.0×10^{-2}	0.16
B6	200	135	10	1.0×10^{-3}	0.11
B7	300	45	30	1.0×10^{-3}	0.10
B8	300	90	10	1.5×10^{-4}	0.14
B9	300	135	20	1.0×10^{-2}	0.09
K ₁	0.107	0.001	0.113	0.113	
K ₂	0.137	0.147	0.123	0.117	
K ₃	0.110	0.097	0.117	0.123	
R	0.030	0.050	0.010	0.010	

3 结论

1) 随着射频功率、氩气流量的增大和溅射时间的增加, SiO_2/PET 复合包装膜的结合强度均呈现出先增大后减小的变化趋势。其中,射频功率为250 W时,结合强度达到最大值,为0.22 MPa;溅射时间为70 min时,结合强度达到最大值,为0.19 MPa;氩气流量为10 mL/min时,结合强度达到最大值,为0.14 MPa。

2) 本底真空度越高,腔室内的气体杂质越少,氧化硅粒子到达基片所含能量越大,薄膜的结合强度越高。

3) 本试验条件下,对 SiO_2/PET 复合包装膜结合

强度影响最大的是溅射时间,射频功率次之,本底真空度和氩气流量的影响最小。射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度较好的水平取值分别为200 W, 90 min, 20 mL/min, 1.5×10^{-4} Pa。

参考文献:

- [1] 陈 言. 镀陶瓷包装膜[J]. 上海包装, 2003(3): 28-29.
Chen Yan. Ceramic-Plating Packaging Film[J]. Shanghai Packaging, 2003(3): 28-29.
- [2] 韩尔立. 离子源辅助磁控溅射沉积SiO_x阻隔薄膜的研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2006.
Han Erli. Study on SiO_x Coating Deposition by Magnetron Sputtering with Ion Beam Assisted[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2006.
- [3] Affinito J D, Gross M E, Coronado C A, et al. Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers[C]//Proceedings of the 39th Annual Technical Conference, society of Vacuum Coaters. Philadelphia: Technical Conference Proceedings, 1996: 392-397.
- [4] Jobanputra M C, Durstock M F, Clarkson S J. Investigation of Plasma Polymerized Benzene and Furan Thin Films for Application in Optoelectronic Devices[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003(87): 523-528.
- [5] 朱庆荣. 氧化物镀膜包装材料的加工技术及性能研究[D]. 天津: 天津轻工业学院, 2000.
Zhu Qingrong. The Study on Process Technology and Properties of the Oxide Coatings Packaging Material [D]. Tianjin: Tianjin College of Light Industry, 2000.
- [6] 刘 壮, 林 晶, 孙智慧, 等. 磁控溅射陶瓷薄膜(SiO_x)阻隔性机理的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 12-14
Liu Zhuang, Lin Jing, Sun Zhihui, et al. Study of the Barrier Mechanism of Ceramic Thin Film by Magnetron Sputtering [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(10): 12-14.
- [7] 刘玉兰, 汪建华, 熊礼威, 等. PET材料表面制备氧化硅薄膜的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2010, 32(5): 70-73.
Liu Yulan, Wang Jianhua, Xiong Liwei, et al. The Production Methods Study of SiO_x Coating Film Deposited on PET Substrate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2010, 32(5): 70-73.
- [8] 田 桂, 朱嘉琦, 韩杰才, 等. 溅射工艺参数对硅薄膜微结构影响的Raman分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1793-1796.
Tian Gui, Zhu Jiaqi, Han Jiecai, et al. Effect of Technological Parameters of Sputtering on the Microstructure of Silicon Film Investigated by Raman Analysis[J]. Spectroscopy and Spectralanalysis, 2010, 30(7): 1793-1796.
- [9] 董 峰, 高 德, 林 晶, 等. 射频磁控溅射SiO_x薄膜的制备与阻隔性能研究[J]. 包装工程, 2009, 30(6): 21-23.
Dong Feng, Gao De, Lin Jing, et al. Preparation of Silicon Dioxide Film by RF Magnetron Sputtering and Study of Its Barrier Performance[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(6): 21-23.
- [10] Wu D S, Lo W C, Chiang C C, et al. Plasma-Deposited Silicon Oxide Barrier Films on Polyethersulfone Substrates: Temperature and Thickness Effects[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(2/3): 253-259.
- [11] Madocks John, Rewhinkle Jennifer, Barton Loren. Packaging Barrier Films Deposited on PET by PECVD Using a New High Density Plasma Source[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 119(3): 268-273.
- [12] 张 博, 孙智慧, 林 晶, 等. 电源功率对SiO_x薄膜包装材料阻隔性影响的研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2009, 25(2): 207-209.
Zhang Bo, Sun Zhihui, Lin Jing, et al. Effects of Power Supply on Barrier Properties of SiO_x Thin Film[J]. Journal of Harbin University of Commerce, 2009, 25(2): 207-209.
- [13] 吴自勤, 王 兵. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 403-409.
Wu Ziqin, Wang Bing. The Film Growth[M]. Beijing: Science Press, 2001: 403-409.
- [14] 薛增泉, 吴全德, 李 浩. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991: 451-482.
Xue Zengquan, Wu Quande, Li Hao. Chin Film Physics [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 1991: 451-482.
- [15] 正交实验法编写组. 正交实验法[M]. 北京: 国防工业出版社, 1976: 7-52.
Compiling Group of Orthogonal Experimental Method. Orthogonal Experimental Method[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1976: 7-52.

(责任编辑: 廖友媛)