doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.02.004

# MgO过渡层对PET基SiO,薄膜结合强度的影响

## 丁泽良,董运超,林长生

(湖南工业大学 机械工程学院,湖南 株洲 412007)

摘 要:采用磁控溅射镀膜机制备了含有 MgO 过渡层的 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合薄膜,并通过垂直拉伸法测 量了所得复合薄膜的结合强度,探讨了过渡层对复合膜结合强度的影响规律。结果表明:在 PET 基材与 SiO<sub>2</sub> 膜层之间引入 MgO 过渡层后,SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜的结合力较 SiO<sub>2</sub>/PET 复合膜提高了 80% 以上;MgO 过渡 层的制备参数对 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜的结合强度有着重要影响,结合强度随本底真空度的增高而增大,随 射频功率、氩气流量、溅射时间的增大而呈现先增大后减小的变化规律;4个制备参数对结合强度的影响程 度由大到小依次是本底真空度、射频功率、氩气流量和溅射时间;4个制备参数较优的水平组合为本底真空 度 0.5 × 10<sup>-3</sup> Pa、射频功率 250 W、溅射时间 12 min、氩气流量 20 mL·min<sup>-1</sup>。

关键词:磁控溅射;过渡层;工艺参数;结合强度

中图分类号: TB303 文献标志码: A 文章编号: 1674-7100(2015)02-0016-05

Effects of MgO Interlayer on Adhesion Strength of PET Substrate  $SiO_2$  Film

Ding Zeliang, Dong Yunchao, Lin Changsheng

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

**Abstract:**  $SiO_2/MgO/PET$  composite films with MgO interlayer were prepared by magnetron sputtering machine, and the bonding strength was measured through vertical stretching. The effects of MgO interlayer on the bonding strength of composite films were researched. Results showed that the adhesion force of  $SiO_2/MgO/PET$  composite film increased more than 80% compared with  $SiO_2/PET$  composite film. The process parameters of MgO interlayer played an important role in composite films' adhesion strength. The adhesion strength increased with the rise of the base pressure, while it firstly increased and then decreased with the rising of sputtering power, argon flow and sputtering time. Among the four process parameters, sputtering time had the greatest effect on bonding strength, followed by radio-frequency power, base pressure and argon flow. The optimal process parameters were obtained as the radio-frequency power of 250 W, sputtering time of 12 min, argon flow of 20 mL/min and base pressure of  $0.5 \times 10^{-3}$  Pa.

Key words: magnetron sputtering; interlayer; process parameters; adhesion strength

0 引言

薄膜聚合物因具有较单一材料更加优异的理化

性能,在工业和生活中扮演着十分重要的角色<sup>[1]</sup>。自 20世纪90年代氧化硅 SiO<sub>x</sub>涂塑软包装材料被发现以 来,氧化硅复合膜因具有耐酸碱、耐磨损,透明度

收稿日期: 2014-12-26

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

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ5019)

高,阻隔性能好,使用温度范围较宽,绿色环保以 及可微波加热等优点<sup>[2-6]</sup>,在包装行业中展现出强大 的生命力,在日本和欧美等发达国家的应用也越来 越广泛<sup>[7-8]</sup>。

膜层与基底之间的良好结合是保证薄膜复合材 料性能可靠的前提条件。目前,国内外学者提高膜 基结合强度的主要方法有:选择合适的制备方法<sup>[9]</sup> 和制备参数<sup>[10-12]</sup>、基底表面预处理<sup>[13]</sup>、在膜基之间 增加过渡层<sup>[14-18]</sup>等。

对于 SiO<sub>2</sub>/PET (即聚对苯二甲酸乙二醇酯, polyethylene terephthalate)复合膜来说,膜层 SiO<sub>2</sub>与基底 材料 PET 属于非同质材料,两者在热膨胀系数、晶 格结构等方面的较大差异,可能会使得复合膜内部 存在较大的界面应力而导致膜基结合不牢。通过对 相关材料性能的比较,本文拟选取主要性能参数介 于 SiO<sub>2</sub>与 PET 之间的 MgO 作为 SiO<sub>2</sub>/PET 复合膜的过 渡层材料,同时采用磁控溅射工艺,制备含 MgO 过 渡层的 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜,并通过垂直拉伸法,测 量所得复合膜的结合强度,探讨过渡层 MgO 对 SiO<sub>2</sub>/ MgO/PET 复合膜结合强度的影响情况,以期为提高 复合包装膜的性能提供理论指导。

## 1 实验

## 1.1 材料

基材 PET 薄膜,厚度为 12 μm,北京创世空间薄 膜科技有限公司生产;SiO<sub>2</sub>靶材,规格为Φ75 mm × 4 mm,北京泰科诺科技有限公司生产;MgO靶材,规 格为Φ75 mm × 4 mm,北京中诺新材科技有限公司生 产;氩气 Ar,体积分数为99.99%,株洲九方气体公 司生产;无水乙醇,天津市大茂化工试剂厂生产;丙 酮,天津市富宇精细化工有限公司生产;环氧树脂 胶,宜春远大化工有限公司生产。

所选用基材与靶材的主要性能参数见表1。

表 1 基材与靶材的主要性能参数 Table 1 The performance parameters of substrate and target

			8	
材料	密度 <i>p/</i> (g・cm <sup>-3</sup> )	比热 C/ (J・g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	热膨胀系数α/ ×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	泊松比ν
PET	1.38	1.05	60.0	0.41
MgO	3.58	0.87	13.8	0.36
$SiO_2$	2.20	0.84	0.5	0.25

#### 1.2 仪器

JCP-450型磁控溅射镀膜机,北京泰科诺科技有限公司生产;CM74204型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司生产;KQ2200DE型超声波清洗机,昆山市超声仪器有限公司生产;

ZKT-6050型真空干燥箱,上海和呈仪器制造责任有限公司生产。

#### 1.3 试验方法

1)PET基底表面的清洗。将PET薄膜裁成所需尺 寸,先用蒸馏水冲洗,然后放入超声波清洗机中,用 丙酮清洗5min,再采用无水乙醇超声清洗5min,清 洗完毕后放入真空干燥箱中烘干,待用。

2) SiO<sub>2</sub>/PET 复合膜的制备。将清洗、烘干后的 PET 薄膜装入磁控溅射镀膜机,先对 PET 表面预溅 射,再对 PET 表面镀膜。镀膜过程分为两个阶段:先 在 PET 表面制备 MgO 过渡层,然后在 MgO 表面沉积 SiO<sub>2</sub> 表面层,具体的制备工艺参数见表 2。制备过程 中,靶台与基片台之间的距离为 70 mm,基片台的旋 转速度为10 r/min。

#### 表 2 复合膜的制备工艺参数 Table 2 The fabrication process parameters of composite films

材料	溅射时间 / min	溅射功率 / W	氩气流量 / (mL・min <sup>-1</sup> )	本底真空度 / × 10 <sup>-3</sup> Pa
MgO	4~20	150~350	15~35	0.5~6.0
$SiO_2$	45	200	20	3.0

3)SiO<sub>2</sub>/PET复合膜结合强度的检测。将环氧树 脂胶(由聚酰胺和环氧树脂按1:1的体积比混合)均 匀涂覆在直径为30mm、高度为30mm的两个试柱表 面,然后将复合膜贴于试柱表面,再将两试柱黏结 在一起,且两试柱黏结时要求保持在同一轴心线上。 待环氧树脂胶固化后,将试样固定在万能试验机上, 设定加载速度为0.4mm/min,采用位移控制方式测量 复合膜的结合强度。

# 2 结果与讨论

## 2.1 MgO 过渡层对复合膜结合强度的影响

图1所示为SiO<sub>2</sub>/PET、SiO<sub>2</sub>/MgO/PET两种复合膜的结合力检测曲线。

由图 1 可见,两种复合膜的结合力相差较大, SiO<sub>2</sub>/PET 复合膜的结合力为348.91 N,而添加了 MgO 过渡层的 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜,其结合力达635.57 N,增幅达82%。造成这一结果的原因,可能是由于 膜层 SiO<sub>2</sub> 与基底 PET 属于两种不同性质的材料,其 热膨胀系数相差很大(如表 1 所示),导致膜基界面 应力大、结合不牢靠;而过渡层 MgO 的热膨胀系数 与 PET 比较接近,MgO 与 SiO<sub>2</sub> 又属于同种材质的材 料,晶格结构类似,MgO 的引入,一方面能够缓解 膜基界面间因性能系数不匹配而产生的应力,另一 方面,有利于 SiO<sub>2</sub>颗粒在其上成核,形成优质的膜 层,使膜基结合更为牢固。



## 2.2 MgO 过渡层制备参数对 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜 结合强度的影响

#### 2.2.1 本底真空度对复合膜结合强度的影响

制备过程中,设定 MgO 过渡层的溅射时间为 8 min,射频功率为200 W,氩气流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,改 变本底真空度,得到其对 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜结合 强度的影响曲线,如图 2 所示,图中以绝对压力表示 真空度,绝对压力数值越小,真空度越高。



图 2 平版具空度为 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜 结合强度的影响

Fig. 2 The effect of base pressure on adhesion strength of SiO<sub>2</sub>/MgO/PET composite film

由图 2 可看出,随着本底真空度的降低,所制备 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜的结合强度随之减小。这是因 为,本底真空度越低,真空室内杂质气体的含量越 高,杂质粒子会撞击溅射出的靶材粒子,削弱它们 的能量,使其不能到达基底表面或到达基底表面时 的能量很低,制约了过渡层粒子在基底表面的迁移, 造成过渡层粒子分布不均;同时,过渡层沉积过程 中会出现杂质气体被沉积的过渡层粒子吸附,引起 过渡层内部出现孔洞等缺陷,致密性变差,从而导 致膜的结合强度减弱。

## 2.2.2 射频功率对复合膜结合强度的影响

射频功率是磁控溅射过程中的一个重要参数, 它会对溅射粒子(氩离子)的数量及能量产生影响, 同时,它也决定了辉光反应是否能够进行。设定制 备 MgO 过渡层参数中的溅射时间、氩气流量和本底 真空度保持不变,即溅射时间为8 min,氩气流量为 20 mL·min<sup>-1</sup>,本底真空度为4.0 × 10<sup>-3</sup> Pa,改变磁控 溅射过程中溅射功率的大小,得到结合强度随射频 功率的变化曲线,如图3 所示。



## 图 3 射频功率对 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜结合强度的影响 Fig. 3 The effect of sputtering power on adhesion strength of SiO<sub>2</sub>/MgO/PET composite films

由图3可看出,随着射频功率增大,初始时所得 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜的结合强度迅速增大,当溅射 功率为250 W时,其结合强度达最大值,为0.94 MPa; 之后,随着射频功率的增大,结合强度逐渐减小。出 现这一结果的原因,可能是因为射频功率较低时,离 化的氩离子数量较少、能量较低,对MgO 靶材的轰 击效果较差,导致溅射出的靶材粒子数量较少、能 量较低,形成的过渡层质量较差,膜基结合强度较 低;随着射频功率的增高,靶材粒子携带的能量增 大,沉积到基底后的迁移率提高,使得过渡层平整、 致密,缺陷减少;同时,射频功率增加会引起基底 温度升高,过渡层粒子向基底的扩散作用增强,这 些因素的综合作用使得膜基结合强度增大;但是,射 频功率过大,会导致基底温度过高,从而使得过渡 层粒子粗化, 膜层结构出现缺陷, 从而降低复合膜 的结合强度。

## 2.2.3 氩气流量对膜基结合强度的影响

在磁控溅射过程中, 氩气作为工作气体, 提供溅 射所需的氩离子, 氩气流量的大小直接决定着氩离 子的多少。设定 MgO 过渡层的制备参数如下: 溅 射时间为 8 min, 射频功率为 200 W, 本底真空度为 4.0 × 10<sup>-3</sup> Pa, 改变氩气流量的大小, 得到图4 所示 结合强度随氩气流量变化的关系曲线。



图 4 **氩气流量对** SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜结合强度的影响 Fig. 4 The effect of argon flow on adhesion strength of SiO<sub>2</sub>/MgO/PET composite films

由图 4 可见,当氩气流量由 15 mL · min<sup>-1</sup> 增加到 35 mL · min<sup>-1</sup> 的过程中,所得复合膜结合强度呈先增 大后减小的变化趋势。当氩气流量为20 mL · min<sup>-1</sup>时, 复合膜的结合强度达最大值,为0.90 MPa。出现这一 结果的原因,是氩气流量较小时,真空室内的氩气 密度较小,离化出的氩离子数量较少,对 MgO 靶材 的轰击效果较差,溅射速率较低,过渡层沉积效果 不好,导致膜基结合强度较差;氩气流量过大时,真 空室内氩气密度过大,粒子间的碰撞次数增多,这 会阻碍靶材粒子向基底的沉积,同时,部分氩气粒 子会混入沉积的过渡层颗粒之间,造成过渡层内部 出现缺陷,使得膜基结合强度减小。

#### 2.2.4 溅射时间对膜基结合强度的影响

设定制备MgO过渡层参数中射频功率为200 W, 氩 气流量为20 mL·min<sup>-1</sup>,本底真空度为4.0×10<sup>-3</sup> Pa, 改变溅射时间,得到溅射时间对复合膜结合强度的 影响曲线,如图5 所示。



图 5 溅射时间对 SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜结合强度的影响 Fig. 5 The effect of sputtering time on adhesion strength of SiO<sub>2</sub>/MgO/PET composite films

由图5可看出,随着溅射时间的增加,初始阶段, 所得复合膜的结合强度迅速增大;当溅射时间为12 min时,复合膜的结合强度达最大值,为0.96 MPa; 之后,复合膜的结合强度随溅射时间的增加逐渐减 小。这是因为,随着溅射时间的增加,MgO过渡层 的厚度增大,过渡层的致密性变好、表面能增大,使 得复合膜的结合强度随之增大;但是当溅射时间继 续增加时,镀层表面的粒子会发生团聚现象,使得 膜基界面应力增加,从而导致膜基结合强度减小。

#### 2.2.5 过渡层制备参数的优化

以SiO<sub>2</sub>/MgO/PET 复合膜的结合强度为评价指标,采用正交试验法,对过渡层制备时的射频功率、溅射时间、氩气流量和本底真空度4个参数进行优化,得到表3所示试验结果。分析表3中的数据可得出:1)本底真空度、射频功率、溅射时间、氩气流量4个工艺参数较好的水平取值分别为0.5×10<sup>-3</sup>Pa,250W,12min,20mL·min<sup>-1</sup>;2)4个制备参数对复合膜结合强度的影响程度由大到小依次为:本底真空度、射频功率、氩气流量和溅射时间。

表 3 正交试验结果 Table 3 Orthogonal experiment results

5								
	试	因		素		结合强度		
	验	本底真空度/	射频功率/	溅射时间/	氩气流量/	T	Π	和
	号	$\times 10^{-3}$ Pa	W	min	$(mL \cdot min^{-1})$	1	ш	<b>Ч</b> .н
	1	1 (6.0)	1 (150)	1 (4)	1 (15)	0.58	0.61	1.19
	2	1 (6.0)	2 (250)	2 (12)	2 (20)	0.94	0.91	1.85
	3	1 (6.0)	3 (350)	3 (20)	3 (35)	0.75	0.73	1.48
	4	2(3.0)	1 (150)	2 (12)	3 (35)	0.87	0.89	1.76
	5	2(3.0)	2 (250)	3 (20)	1 (15)	0.91	0.93	1.84
	6	2(3.0)	3 (350)	1 (4)	2 (20)	0.84	0.83	1.67
	7	3(0.5)	1 (150)	3 (20)	2 (20)	0.93	0.94	1.87
	8	3 (0.5)	2 (250)	1 (4)	3 (35)	0.98	0.96	1.94
	9	3(0.5)	3 (350)	2 (12)	1 (15)	0.79	0.83	1.62
	$K_{1j}$	4.52	4.82	4.80	4.65			
	$K_{2j}$	5.27	5.63	5.23	5.39			
	$K_{3j}$	5.43	4.77	5.19	5.18			
	极差。	$R_{j} = 0.91$	0.86	0.43	0.74			
		-						

# 3 结论

1)在膜层与基底层之间添加过渡层,能有效提高复合包装膜的结合强度;MgO较为适宜作为SiO<sub>2</sub>/ PET复合膜的过渡层,复合膜结合力实验结果表明,SiO<sub>2</sub>/MgO/PET复合膜的结合强度较SiO<sub>2</sub>/PET复合膜 提高了80%以上。

2) MgO 过渡层的制备参数对复合膜的结合强度 有着重要影响。所得复合膜的结合强度随着本底真 空度的增高而增大,但随着射频功率、氩气流量、溅 射时间的增大均呈现先增大后减小的变化规律。单 因素实验结果表明,制备复合膜的工艺条件中,当 溅射功率为250 W时,其结合强度达最大值,为0.94 MPa;当氩气流量为20 mL·min<sup>-1</sup>时,复合膜的结合强 度达最大值,为0.90 MPa;当溅射时间为12 min 时, 复合膜的结合强度达最大值,为0.96 MPa。

3)本实验条件下,过渡层制备参数中,对复合 膜结合强度影响最大的是本底真空度,其次是射频 功率,然后是氩气流量和溅射时间;4个制备参数较好的水平取值为:本底真空度0.5×10<sup>-3</sup>Pa、射频功率250W、溅射时间12min、氩气流量20mL·min<sup>-1</sup>。

#### 参考文献:

[1] 刘亦武,王 倩,谭井华,等.生物降解聚丁二酸丁二
 醇/1,3-丙二醇酯的合成与表征[J].包装学报,2014,6
 (1):10-15.

Liu Yiwu, Wang Qian, Tan Jinghua, et al. Synthesis and Characterization of Biodegradable Copolyester (Succinic Acid-1,4-Butanediol-1,3-Propanediol)[J]. Packaging Journal, 2014, 6(1): 10–15.

- [2] 曹义鸣,徐恒泳,王金渠.我国无机陶瓷膜发展现状及展望[J]. 膜科学与技术,2013,33(2):1-5.
  Cao Yiming, Xu Hengyong, Wang Jinqu. Development Status and Prospect of Inorganic Ceramic Membrane in China [J]. Membrane Science and Technology, 2013, 33(2):1-5.
- [3] 刘 丹. 高阻隔包装材料的研究进展[J]. 包装学报, 2014, 6(4): 24-30.
  Liu Dan. Research Progress of High-Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Journal, 2014, 6(4): 24-30.
- [4] 张 剑,陈文革.直流磁控溅射制备二氧化硅薄膜及其 性能[J].中国表面工程,2013,26(1):34-39.
  Zhang Jian, Chen Wenge. Properties of the Silicon Dioxide Films Fabricated by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. China Surface Engineering,2013,26(1):34-39.
- [5] John Madocks, Jennifer Rewhinkle, Loren Barton. Packing Barrier Films Deposited on PET by PEVCD Using a New High Density Plasma Source[J]. Materials Science and Engineering, 2005, 119(3): 268–273.
- [6] Frank Welle, Roland Franz. SiO<sub>x</sub> Layer as Functional Barrierin Polyethylene Terephthalate(PET) Bottles Against Potential Contaminants from Post-Consumer Recycled PET [J]. Food Additives and Contaminants, 2008, 25(6): 788–794.
- [7] 韩尔立,陈 强,葛袁静,等. SiO<sub>x</sub>包装阻隔膜的发展 现状及制备方法[J]. 包装工程,2005,26(6):76-78.
  Han Erli, Chen Qiang, Ge Yuanjing, et al. Development and Production Methods of SiO<sub>x</sub> Film as Barrier Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(6): 76-78.
- [8] Gruniger A, Rudolf von Rohr P. Deposition of SiO<sub>2</sub>-Like Diffusion Barriers on PET and Paper by PECVD[J]. Surfaces and Coatings Technology, 2003(174/175): 1043-1047.
- [9] 吴 笛.物理气相沉积技术的研究进展与应用[J].机械工 程与自动化, 2011(4): 214-216.
   Wu Di. Application and Development of Physical Vapor Deposition Technology[J]. Mechanical Engineering

&Automation, 2011(4): 214-216.

[10] 丁泽良,孙 敏,王文韬.溅射工艺参数对SiO<sub>2</sub>/PET复合包装膜结合强度的影响[J].包装学报,2013,5(2): 26-29.

Ding Zeliang, Sun Min, Wang Wentao. Effect of Process Parameters on the Adhesion Strength of SiO<sub>2</sub>/PET Packaging Films by Magnetron Sputtering[J]. Packaging Journal, 2013, 5(2) : 26–29.

- [11] Ding Zeliang, Wang Wentao, Sun Min, et al. Study on Interfacial Bonding Strength of SiO<sub>2</sub>/PET Composite Packaging Film[J]. Advanced Materials Research, 2014 (881/882/883): 882-888.
- [12] 丁泽良,林长生,董运超,等.基材清洗工艺对SiO<sub>2</sub>/PET 膜基结合强度的影响[J].湖南工业大学学报,2015,29
   (1):44-47.

Ding Zeliang, Lin changsheng, Dong Yunchao, et al. Effect of the Substrate Clearing Process on the Adhesion Strength of SiO<sub>2</sub>/PET Coating-Substrate System[J]. Jourual of Hunan University of Technology, 2015, 29(1): 44–47.

- [13] Laurens P, Pettt S, Tatoulian M, et al. Improvement of PET/Aluminum Adhesion After an Excimer Laser Irradiation or a Low Pressure Plasma[J]. Proceedings of SPIE, 2003, 4830: 367–371.
- [14] Vicca Peter, Steudel Soeren, Genoe Jan, et al. Adhesion Promoting Polymer Interlayers for Ag Layers Deposited in OLED Processing[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2010, 24(6): 1145-1151.
- [15] 孙亦宁.中间层对薄膜附着强度的改进[J]. 真空与低温, 1999, 5(2): 70-76.
  Sun Yining. Using Interlayer to Improve Adhesion Between Films and Substrates[J]. Vacuum and Cryogenics, 1999, 5(2): 70-76.
- [16] Chang R C, Li T C, Lin C W. Influence of Various Thickness Metallic Interlayers on Opto-Electric and Mechanical Properties of AZO Thin Films on PET Substrates [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(8): 3732–3737.
- [17] Wei Chehung, Yen Juiying. Effect of Film Thickness and Interlayer on the Adhesion Strength of Diamond Like Carbon Films on Different Substrates[J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(4/5/6/7): 1325-1330.
- [18] 聂君兰,谷坤明,汤皎宁,等.过渡层类型对类金刚石 薄膜性能的影响[J].润滑与密封,2008,33(2):87-89.
  Nie Junlan, Gu Kunming, Tang Jiaoning, et al. Effects of Different Buffer Layer on the Properties of Diamond-Like Carbon[J]. Lubrication Engineering, 2008, 33(2): 87-89.

(责任编辑:廖友媛)