

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2015.01.008

基材清洗工艺对 SiO₂/PET 膜基结合强度的影响

丁泽良, 林长生, 董运超, 孙 敏

(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, 在 PET 表面沉积 SiO₂ 薄膜, 利用 SEM 观察镀膜的表面形貌, 通过附着力测试仪检测 SiO₂/PET 膜基的结合强度, 研究基材 PET 表面清洗工艺对 SiO₂/PET 膜基结合强度的影响。结果表明: 结合强度因 PET 基材表面清洗工艺的不同而不同, 其中经等离子清洗的膜基结合强度最大, 达 0.14 MPa, 分别较深度清洗、一般清洗和不清洗的膜基结合强度高 7.83%, 27.27%, 55.56%; 等离子清洗工艺参数对膜基结合强度有较大影响, 随着清洗时间的增加、氩气流量的增大和清洗功率的提高, 膜基的结合强度均呈现出先增大后减小的变化趋势。

关键词: 清洗工艺; 磁控溅射; SiO₂/PET 膜; 结合强度

中图分类号: TU411.7

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2015)01-0044-04

Effect of the Substrate Cleaning Process on the Adhesion Strength of SiO₂/PET Coating-Substrate System

Ding Zeliang, Lin Changsheng, Dong Yunchao, Sun Min

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

Abstract : The SiO₂ thin film was deposited on the PET surface through magnetron sputtering technology, the coating surface morphology was observed by scanning electron microscope (SEM), and the adhesion strength of SiO₂/PET coating-substrate system was detected by adhesion strength tester. The effect of PET substrate cleaning process on the adhesion strength of SiO₂/PET coating-substrate system was investigated. The results showed that the adhesion strength of coating-substrate system after plasma cleaning was maximum, up to 0.14 MPa, and increased by 7.83%, 27.27% and 55.56% comparing with that of the deep cleaning, general cleaning and no cleaning, respectively. The plasma cleaning process parameters played an important role in the adhesion strength of coating-substrate system, and the adhesion strength firstly increases and then decreases with the increase of cleaning time, cleaning power and argon flow.

Keywords : cleaning process; magnetron sputtering; SiO₂/PET; adhesion strength

0 引言

随着微波技术的发展, 可微波加热食品的包装袋不仅需要具有高阻隔性能, 还要有良好的耐高温性能、优良的微波透过性和环境友好性, 而传统的包装材料无法满足这些要求, 于是以氧化硅 SiO_x 涂塑

复合膜为代表的新型阻隔性复合包装材料应运而生, 并在食品、医药、日化等领域获得了广泛应用^[1-6]。

对于氧化硅复合膜来说, 氧化硅与基底材料的结合强度会直接影响其性能与应用的可靠性。影响膜基结合强度的因素主要有: 材料的性能参数、基底表面的处理工艺、膜层的制备工艺及参数等^[7-16]。

收稿日期: 2014-12-25

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ5019)

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

国内外已有较多SiO_x复合包装膜的制备工艺和性能指标研究,但关于其结合强度的报道相对较少,而对于基材清洗工艺方面的研究尚未见报导。因此,本文拟采用磁控溅射工艺,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)表面沉积SiO₂薄膜,并利用光学电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察镀膜的表面形貌,通过附着力测试仪检测膜基的结合强度,研究基材PET表面清洗工艺对SiO₂/PET膜基结合强度的影响,以期为提高复合包装材料膜基的结合强度提供理论指导。

1 实验

1.1 材料

SiO₂靶材,规格为Φ75 mm × 4 mm,质量分数为99.999%,北京泰科诺科技有限公司生产;PET薄膜,厚度为12 μm,北京创世纪空间薄膜科技有限公司生产;氩气Ar,体积分数为99.99%,株洲九方气体有限责任公司生产;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

超声波清洗机, KQ2200DE型, 昆山市超声仪器有限公司生产;真空干燥箱, DZF-6050型, 上海和呈仪器制造有限公司生产;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;场发射扫描电镜, QUANTA FEG 250型, 美国FEI公司生产。

1.3 实验方法

1.3.1 PET表面预处理

PET镀膜前需要进行表面清洗和真空烘干等处理。本研究为了探讨清洗方式对PET膜结合强度的影响,拟采用如下3种清洗方法:一般清洗、深度清洗和等离子清洗。

1) 一般清洗。采用该清洗方式的具体操作如下:首先,将裁剪好的PET放入盛满蒸馏水的容器中,用镊子夹住PET薄膜来回冲洗5 min;然后,用镊子将冲洗好的PET薄膜放入另一个盛有无水乙醇的容器内,浸泡5 min。

2) 深度清洗。该方法在一般清洗方法的基础上,再将PET放入盛有丙酮的超声波清洗机内清洗15 min,然后将PET放入盛有无水乙醇的超声波清洗机内清洗30 min。

3) 等离子清洗。该方法的作用机理是利用高能粒子活化作用清除PET薄膜表面的污染物,其具体操作步骤为:将经深度清洗、真空烘干后的PET薄

膜固定在磁控溅射镀膜机内的基片台上,溅射腔抽真空到 1.0×10^{-3} Pa,调节氩气流量为25 mL/min,待镀膜机内部气压稳定后开启射频电源,然后调节射频功率为200 W,进行等离子清洗,清洗时间为300 s。

1.3.2 PET表面沉积SiO₂薄膜

采用JCP-450型高真空磁控溅射镀膜机在PET薄膜表面沉积SiO₂薄膜,其工艺参数设定如下:本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa,氩气流量为10 mL/min,溅射时间为45 min,溅射功率为200 W。

1.3.3 SiO₂/PET复合膜的检测

采用扫描电镜观察SiO₂/PET复合膜表面的微观形貌。使用附着力测试仪检测复合膜的结合强度,检测时,先将制备好的SiO₂/PET复合膜黏结在Φ50 mm的试柱上,再根据拉脱法原理测量SiO₂与基底PET之间的结合强度。

2 结果与讨论

2.1 清洗工艺对SiO₂/PET膜基结合强度的影响

图1所示为不同清洗工艺下SiO₂/PET膜基结合强度的对比图。

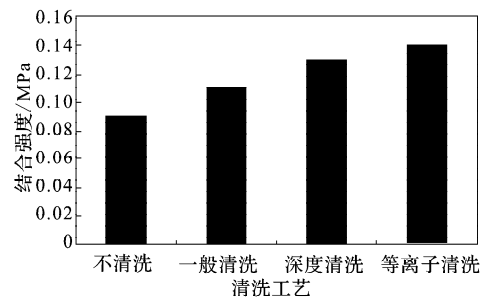


图1 不同清洗工艺下的SiO₂/PET膜基结合强度

Fig. 1 The adhesion strength of SiO₂/PET coating-substrate system by different cleaning processes

由图1可见,相较于不清洗的样品,PET基材经不同方式清洗处理后,膜基的结合强度均明显提高,其中经等离子清洗的SiO₂/PET膜基的结合强度最高,达0.14 MPa,分别较深度清洗、一般清洗和不清洗方式的提高了7.83%, 27.27%和55.56%。这是因为,经过一般清洗和深度清洗的基材,在放入溅射镀膜机的过程中或在真空室抽真空时,基材有可能被二次污染。而等离子清洗是在基材固定于基台且抽真空之后进行的,排除了二次污染,保持了镀膜前基材表面的高度清洁。再者,等离子清洗能增加基材表面的极性,提高基材表面的润湿性能,为镀层原子与基材间键合提供一定的能量^[9]。故后续单因素分析实验中,膜基的清洗方式均采用等离子清洗。

图2所示为PET薄膜经两种不同表面处理方式沉

积后 SiO_2 的复合薄膜 SEM 照片。

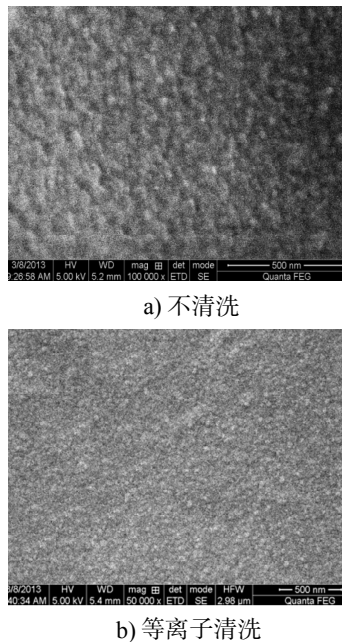


图2 不同表面处理工艺下的 SiO_2/PET 表面 SEM 照片

Fig. 2 The SEM morphology of SiO_2/PET surface by different surface treatment processes

观察图 2 可知, 未经清洗的 PET 镀膜后, SiO_2 薄膜表面结构疏松, 组织不严密, 薄膜较薄且覆盖不完全。而经过等离子清洗的 PET 镀膜后, 其表面沉积的 SiO_2 薄膜组织致密, 晶体大小分布均匀。可见, 对 PET 基材采用等离子清洗工艺, 有利于提高 SiO_2/PET 膜基的表面质量和膜基的结合强度。

2.2 清洗时间对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

设定清洗功率为 200 W, 氩气流量为 25 mL/min, 本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa, 改变清洗时间, 得图 3 所示清洗时间对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响曲线。

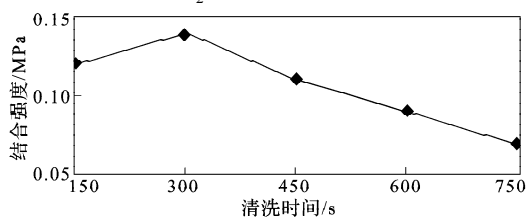


图3 清洗时间对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

Fig. 3 The effect of cleaning time on adhesion strength of SiO_2/PET coating-substrate system

由图 3 可知, 当清洗时间由 150 s 增加到 750 s 的过程中, SiO_2/PET 膜基的结合强度呈现出先增大后减小的变化趋势。其中清洗时间为 300 s 时, 结合强度达最大值, 为 0.14 MPa。造成这一结果的原因, 可能是适宜的清洗时间保证了轰击靶材表面的等离子体数量, 有利于去除 PET 表面的杂质或污垢等; 但清洗时间过长时, 会导致靶材发生能量较低的溅射现

象, 使得清洗中的基材表面沉积靶材原子, 造成二次污染, 从而降低了膜基的结合强度。

2.3 清洗功率对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

设定清洗时间为 450 s, 氩气流量为 25 mL/min, 本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa, 改变清洗功率, 得图 4 所示清洗功率对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响曲线。

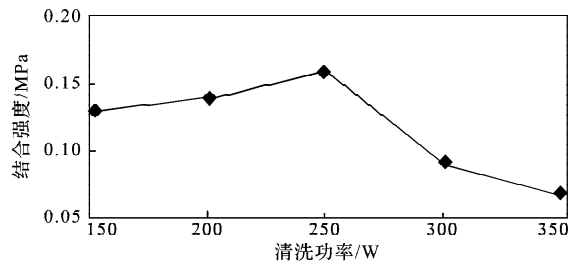


图4 清洗功率对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

Fig. 4 The effect of cleaning power on adhesion strength of SiO_2/PET coating-substrate system

由图 4 可知, 随着清洗功率的升高, 膜基结合强度逐渐增大, 当清洗功率为 250 W 时, 结合强度达最大值, 为 0.16 MPa; 之后, 膜基结合强度随着清洗功率的增大而迅速减小。这是因为功率升高会增加 Ar^+ 轰击基材 PET 表面的能量, 当该能量大于基材原子之间相互作用的结合能时, 会使得基材原子脱离束缚, 产生表面刻蚀现象, 从而使得基材表面活性下降, 影响膜基的结合强度。

2.4 氩气流量对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

在等离子清洗工艺中, 氩气为清洗提供轰击靶材所需的等离子体。设定清洗功率为 200 W, 清洗时间为 450 s, 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 膜基结合强度的影响曲线, 如图 5 所示。

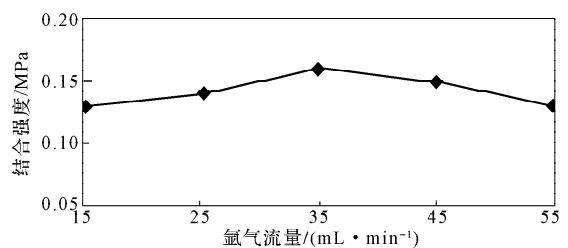


图5 氩气流量对 SiO_2/PET 膜基结合强度的影响

Fig. 5 The effect of argon flow on adhesion strength of SiO_2/PET coating-substrate system

由图 5 可知, 随着氩气流量的增大, 膜基的结合强度呈现出先增大后减小的变化趋势; 当氩气流量为 35 mL/min 时, SiO_2/PET 膜基的结合强度达最大值, 为 0.16 MPa。这是由于氩气流量的增加, 等离子体数量增多, 但在溅射功率一定的情况下, 等离子体轰击基材的平均能量下降, 从而影响了清洗效果。当氩气流量较小时, 氩离子密度较小, 轰击基材的等

离子体数量变少,导致基材清洗不彻底。

3 结论

1) PET表面清洗工艺对SiO₂/PET膜基的结合强度有着重要影响。在不清洗、一般清洗、深度清洗和等离子清洗4种清洗工艺中,经等离子清洗处理膜基的结合强度最大,为0.14 MPa,相较深度清洗、一般清洗和不清洗处理膜基的结合强度,分别提高了7.83%, 27.27%, 55.56%。

2) 在等离子清洗工艺参数中,随着清洗时间的增加、清洗功率的提高和氩气流量的增大, SiO₂/PET复合膜结合强度均表现为先增大后减小的变化趋势。

3) 单因素分析实验结果表明:清洗时间为300 s时, SiO₂/PET膜基的结合强度达最大值,为0.14 MPa;清洗功率为250 W时, SiO₂/PET膜基的结合强度达最大值,为0.16 MPa;氩气流量为35 mL/min时, SiO₂/PET膜基的结合强度达最大值,为0.16 MPa。

参考文献:

- [1] 董志武. 包装材料与技术的现状及发展趋势[J]. 中国包装工业, 2002(1): 6-9.
Dong Zhiwu. Status Quo & Developing Trends of Packaging Materials and Technologies[J]. China Packaging Industry, 2002(1): 6-9.
- [2] Thakar Rucha, Dhawale Ajay. Potential Perspectives of Bio-Based Plastics for Food Packaging Applications: A Review[J]. Popular Plastics & Packaging, 2014, 59(3): 27-31.
- [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] Antoniadis G, Paraskevopoulos K M. Non-Isothermal Crystallization Kinetic of Poly(Ethylene Terephthalate) / Fumed Silica (PET/SiO₂) Prepared by in Situ Polymerization[J]. Thermochimica Acta, 2010(1/2): 103-112.
- [5] Liu Z, Sun Z, Ma X, et al. Characterization of Composite SiO_x/Polymer Barrier Films[J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26(S1): 70-79.
- [6] 李春伟, 曹奇, 张义. PET表面镀SiO_x薄膜的研究进展及应用[J]. 现代塑料加工应用, 2012, 24(2): 56-59.
Li Chunwei, Cao Qi, Zhang Yi. Research Development and Application of SiO_x Films on PET Substrate[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2012, 24(2): 56-59.
- [7] Samad M Abdul, Satyanarayana Nalam, Sinha Sujeet K. Effect of Air-Plasma Pre-Treatment of Si Substrate on Adhesion Strength and Tribological Properties of a UHMWPE Film[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2010, 24(15/16): 2557-2570.
- [8] 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.
- [9] Kim Young Gu, Junichi Tatami, Katsutoshi Komeya, et al. Effect of the Microstructure of Si₃N₄ on the Adhesion Strength of TiN Film on Si₃N₄[J]. Thin Solid Films, 2006, 510(1/2): 222-228.
- [10] Al-Olayyan Y, Fuchs G E, Baney R, et al. The Effect of Zircaloy-4 Substrate Surface Condition on the Adhesion Strength and Corrosion of SiC Coatings[J]. Journal of Nuclear Materials, 2005, 346(2/3): 109-119.
- [11] Ding Zeliang, Wang Wentao, Sun Min, et al. Study on Interfacial Adhesion Strength of SiO₂/PET Composite Packaging Film[J]. Advanced Materials Research, 2014(881/882/883): 882-888.
- [12] Marius Jesdinszki, Carolin Struller, Norbert Rodler. Evaluation of Adhesion Strength Between Thin Aluminum Layer and Poly(Ethylene Terephthalate) Substrate by Peel Tests: A Practical Approach for the Packaging Industry[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26: 20-21.
- [13] Lyphout Christophe, Nylén Per, Östergren Lars. Relationships Between Process Parameters, Microstructure, and Adhesion Strength of HVOF Sprayed IN718 Coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20(1/2): 76-82.
- [14] Rui Chen, Yves Bayon, John A Hunt. Preliminary Study on the Effects of Ageing Cold Oxygen Plasma Treated PET/PP with Respect to Protein Adsorption[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2012, 96: 62-68.
- [15] 丁泽良, 孙敏, 王文韬. 溅射工艺参数对SiO₂/PET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 SiO₂/PET Packaging Films by Magnetron Sputtering[J]. Packaging Journal, 2013, 5(2): 26-29.
- [16] Voon H C, Bhat R, Easa A M, et al. Effect of Addition of Halloysite Nanoclay and SiO₂ Nanoparticles on Barrier and Mechanical Properties of Bovine Gelatin Films[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(5): 1766-1774.

(责任编辑: 廖友媛)