

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 989397

(61) Дополнительное к авт. свид-ву—

(22) Заявлено 19.06.81 (21) 3305211/18-25

с присоединением заявки №—

(23) Приоритет—

Опубликовано 15.01.83. Бюллетень № 2

Дата опубликования описания 15.01.83.

(51) М. Кл.³

G 01 N 19/04

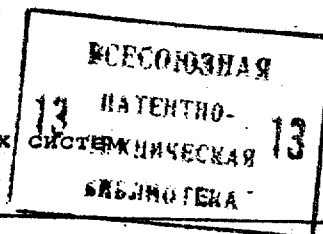
(53) УДК 620.179.
.4 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

А.В.Рогачев и О.И.Палий

(71) Заявитель

Институт механики металлополимерных
АН Белорусской ССР



(54) СПОСОБ ОЦЕНКИ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ,
ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПОДЛОЖЕК ПРИ ВАКУУМНОМ
НАПЫЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

1

Изобретение относится к испытанию материалов, в частности определению адгезионных свойств полимерных материалов после их обработки.

Обработка полимерных материалов с целью их активации перед вакуумной металлизацией является распространенным технологическим приемом. Однако эффективность обработки зависит от ее режимов и контроль степени активационной обработки является необходимым при реализации наиболее высоких эксплуатационных параметров формируемых изделий.

Известен способ контроля качества обработки полимерных материалов, заключающийся в непосредственном определении эксплуатационных свойств изделий случайным образом выбранных из большой партии. При этом в качестве основного параметра, характеризующего качество обработанных материалов перед их вакуумной металлизацией, используется адгезионная прочность соединения металл-полимер, которая определяется, например, методом истирания, отслаивания, УЗ-обработки, т.е. разрушающими методами [1].

2

Этот способ достаточно трудоемок, продолжителен во времени и не всегда применим.

5 Известен неразрушающий способ контроля степени активационной обработки поверхности, заключающийся в нанесении на обработанную поверхность капли жидкости (воды) и определении краевого угла смачивания, по которому судят о степени обработки [2].

10 Однако данный способ не отражает специфику взаимодействия металл-полимер и поэтому режимы обработки, при которых измеряется минимальный угол смачивания поверхности капель жидкости, не всегда совпадает с режимами, при которых эксплуатационные свойства (адгезия) более высокие.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ оценки адгезионных свойств полимеров, используемых в качестве подложек при вакуумном напылении металлических покрытий, заключающийся в нанесении на поверхность полимера эталонного металла и определении параметра взаимодействия металла с поверхностью. В качестве металла используют ртуть, галлий, а параметра-
30 краевой угол смачивания [3].

Для ряда полимеров и металлов данный способ не всегда является точным и, кроме того, достаточно продолжителен во времени.

Цель изобретения — повышение точности и экспрессности оценки адгезионных свойств полимеров, используемых в качестве подложек при вакуумном напылении металлических покрытий.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу оценки адгезионных свойств полимеров, используемых в качестве подложек при вакуумном напылении металлических покрытий, заключающемуся в нанесении на поверхность полимера эталонного металла и определении параметра взаимодействия металла с поверхностью, в качестве эталонного металла используют металл покрытия, который наносят на полимер напылением в вакууме, а в качестве параметра взаимодействия металла с поверхностью определяют коэффициент конденсации атомов металла на стадии образования покрытия эффективной толщиной 0,5–10 нм, по величине которого оценивают адгезионные свойства полимера.

Коэффициент конденсации можно определять путем регистрации плотности падающего и отраженного потоков атомов металла.

Использование в качестве эталонного материала металла покрытия позволяет полностью учесть специфику взаимодействия металл-полимер, а нанесение его методом вакуумного напыления — ускорить процесс и получить усредненную по всей поверхности оценку качества активационной обработки. Проведенные исследования показывают, что на стадии образования островковой пленки металла толщиной 0,5–10 нм (в зависимости от материала покрытия) наблюдается осаждение атомов металла с достаточно низким коэффициентом конденсации $k = \frac{\gamma_k}{\gamma_0}$, где γ_0 — плотность потока атомов, подающих на поверхность, γ_k — количество атомов, осаждаемых на единицу поверхности за единицу времени. Скорость осаждения зависит от физико-химического состояния поверхности и корректирует с качеством активационной обработки и адгезионной прочностью формируемых металлических покрытий на полимерной основе: при формировании пленок адгезионно более прочно связанных с полимерной основой имеет место осаждение с более высоким коэффициентом конденсации. При толщинах менее 0,5 нм конденсация полная. При толщине более 10 нм (сплошная пленка) коэффициент конденсации не зависит от состояния поверхности и определяется в большей степени природой металла покрытия и условиями конденсации.

Определение коэффициента конденсации может быть произведено различными методами, например, методом фотометрирования покрытия, измерения его сопротивления. Наиболее технологичным и чувствительным является метод определения коэффициента конденсации путем регистрации плотности падающего γ_0 и отраженного $\gamma_{от}$ потока атомов металла. Для регистрации потока атомов могут быть использованы кварцевые измерители типа КИТ-1, ионизационные измерители и масс-спектрометры.

Коэффициент конденсации вычисляют с помощью выражения $k = 1 - \frac{\gamma_{от}}{\gamma_0}$.

В этом случае незначительное изменение коэффициента конденсации например на 5% с 0,9 до 0,95 может быть достаточно точно оценено по изменению плотности отраженных потоков (изменение 100%). Использование в качестве критерия оценки качества активационной обработки коэффициента конденсации позволяет проводить контроль активации непосредственно в процессе металлизации, что существенно повышает производительность процесса измерения и всего технологического цикла металлизации.

Пример 1. Проводят контроль качества обработки пленок из полиимида перед их металлизацией медью. Обработку пленок осуществляют в щелочной смеси и последующим нагревом до 20–150°С. Нанесение металла проводят при давлении $\sim 10^3$ Па и постоянной плотности потока падающих атомов. Коэффициент конденсации определяют в процессе металлизации путем регистрации плотности отраженных атомов с помощью кварцевого измерителя MSV 1841 при толщине покрытия 0,5–10 нм. Оценку качества активационной обработки проводят известным методом (по краевому углу смачивания капелек ртути одинаковой массы) и методом определения адгезионной прочности соединений металл-полимер нормальным отрывом. При этом пленка металлизированная с двух сторон и с помощью клея на ней закрепляются металлические штифты. Разрушение таких соединений производится на разрывной машине с постоянной скоростью нагружения.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при температуре пленки 50°С адгезионная прочность соединений наиболее высокая. Этому режиму обработки соответствует и более высокий коэффициент конденсации. Краевой угол смачивания для такой обработки нельзя использовать в качестве критерия оценки ее качества: при всех режимах он практически не изменяется.

Коэффициент конденсации, определенный при толщине покрытия 0,5 и 10 нм, не зависит от режимов активационной обработки.

Пример 2. Проводят контроль качества обработки пленок полиэтилена перед их механизацией свинцом. Обработку пленок осуществляют в тлеющем разряде при различных режимах. Технологические режимы металлизации и регистрации коэффициента конденсации такие же, как и в примере 1. Толщина свинцового покрытия, при которой определяется коэффициент конденсации, 0,5-10 нм. Контроль качества обработки проводят известным методом и путем определения адгезионной прочности.

Адгезию металлического покрытия к полимерной основе оценивают методами царапания и ультразвуковых колебаний. За критерий адгезионной прочности принимается нормальная нагрузка, при которой иглой снимается покрытие, более чем на 70% поверхности царапины. При использовании метода ультразвуковых колебаний об адгезионной прочности судят по коэффициенту светопропускания образцов после обработки. При максимальной адгезии коэффициент светопропускания минимальный. Время воздействия ультразвуком 7 мин, уровень мощности 0,8 (для прибора УЗДН-1).

В табл.2 приведены результаты влияния режима активации на краевой угол смачивания, адгезионную прочность покрытий и коэффициент конденсации.

Анализ полученных данных свидетельствует, что между адгезионной прочностью покрытий и коэффициентом конденсации в сравнении с краевым углом смачивания существует более высокая корреляция. Наиболее высокие значения адгезии и коэффициента конденсации наблюдаются при одинаковом режиме активации. Режим активации, при котором краевой угол смачивания минимальный, не совпадает с режимом, обеспечивающим наиболее высокую адгезию. Использование краевого угла смачивания в качестве параметра для контроля качества активационной обработки в сравнении с коэффициентом конденсации позволяет получить менее точные оценки степени активации. В этом случае также существенно более низкая производительность контроля, т.е. необходимы дополнительные операции: нанесение капли ртути, измерение угла смачивания.

На стадии формирования покрытия толщиной 0,5 и 10 нм коэффициент кон- денсации практически постоянен (К=45-

48 отн. ед.) и не зависит от режима активационной обработки.

Пример 3. Проводят контроль качества обработки образцов из полистирола перед их металлизацией алюминием и висмутом. Активацию полистирола осуществляют различными методами: путем обработки тлеющим разрядом, хромовой смесью, растворителем (ацетон+спирт). Определение краевого угла смачивания ртути, металлизацию и регистрацию коэффициента конденсации проводят при таких режимах, как и в примерах 1 и 2.

Адгезию металлического покрытия толщиной 0,1-0,2 мкм оценивают методом ультразвуковых колебаний. Максимальная адгезия соответствует наименьшему коэффициенту светопропускания пленок после воздействия ультразвука.

В табл. 3 приведены адгезия, коэффициент конденсации алюминия и краевой угол смачивания ртути при различных способах активации.

В табл.4 приведены адгезия, коэффициент конденсации висмута и краевой угол смачивания ртути при различных способах активации полистирола.

Приведенные результаты показывают, что оценка качества обработки пленок полистирола путем нанесения капли ртути и определения краевого угла смачивания является неточной. Из такой оценки следует, что наиболее оптимальная обработка достигается в тлеющем разряде. Вместе с тем наиболее высокая адгезионная прочность реализуется при обработке полистирола растворителем. Использование в качестве критерия оценки качества активационной обработки коэффициента конденсации позволяет повысить точность оценки. При этом коэффициент конденсации чувствителен к состоянию поверхности при толщине 5 нм. При толщинах покрытия 0,5 и 10 нм на коэффициент конденсации режим активации практически не влияет.

Использование в качестве эталонного металла металл покрытия, нанесение его на поверхность вакуумным методом одновременно и за один технологический цикл с металлизацией и выбор в качестве параметра взаимодействия коэффициента конденсации на стадии образования покрытия эффективной толщиной 0,5-10 нм повышает производительность и точность контроля качества активационной обработки полимерных материалов, а также позволяет реализовать возможность полной автоматизации процесса металлизации.

Т а б л и ц а 1

Т, °С	Коэффициент конденсации, отн. ед. $\sigma=5$ нм	Угол смачивания ртути	Адгезионная прочность, кгс/см ²
1	2	3	4
20	25-28	23-26	75±55
35	31-33	23-26	105±5
50	35-38	23-26	125±5
80	30-32	24-29	105±5
100	28-30	24-30	90±5
150	20-24	26-32	75±5

Т а б л и ц а 2

Режим активационной обработки			Коэффициент конденсации отн. ед. (толщина 5 нм)	Адгезия		Угол смачивания
Ускоряющее напряжение, кВ	Плотность тока, мкА/см ²	Время обработки, с		Метод царапания, Н	Метод УЗ-колебаний, %	
2,0	100	60	22-25	0,05-0,07	4,2	40±3
2,0	200	40	31-33	0,08-0,09	3,6	35±3
2,0	200	60	36-38	0,1-0,12	3,2	20±3
2,0	200	120	39-40	0,12-0,14	3,0	25±3
2,0	200	150	39-40	0,13-0,14	3,1	25±3
2,5	200	60	38-39	0,11-0,14	3,1	30±3
3,0	200	60	36-37	0,10-0,012	3,3	30±3

Т а б л и ц а 3

Способ активации	Коэффициент конденсации, отн.ед., при толщине покрытия, нм			Светопропускание после обработки УЗ-колебаний, %	Угол смачивания
	5	10	0,5		
Без активации	10-15	42-48	65	2,6-2,8	30-32
Тлеющий разряд	30-35	45-48	65	1,5-1,7	12-15
Обработка растворителя	40-45	48-50	65	0,8-1,0	32-35
Хромовая смесь	38-42	45-48	65	1,2-1,4	23-25

Т а б л и ц а 4

Способ активации	Коэффициент конденсации, отн.ед., при толщине покрытия, нм			Светопропускание после обработки УЗ-колебаний, %	Угол смачивания
	0,5	5	10		
Без активации	85	8-10	50-60	3,7	30-32
Тлеющий разряд	85	46-50	55-60	2,2-2,5	12-15
Обработка растворителем	40-45	48-50	65	0,8-1,0	32-35
Хромовая смесь	38-42	45-48	65	1,2-1,4	23-35

Формула изобретения

1. Способ оценки адгезионных свойств полимеров, используемых в качестве подложек при вакуумном напылении металлических покрытий, заключающийся в нанесении на поверхность полимера эталонного металла и определении параметра взаимодействия металла с поверхностью, отличающийся тем, что, с целью повышения точности и экспрессности оценки, в качестве эталонного металла используют металл покрытия, который наносят на полимер напылением в вакууме, а в качестве параметра взаимодействия металла с поверхностью определяют коэффициент конденсации атомов метал-

ла на стадии образования покрытия толщиной 0,5-10 нм, по величине которого оценивают адгезионные свойства полимера.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что коэффициент конденсации определяют путем регистрации плотности падающего и отраженного потоков атомов металла.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Гольдберг М.М., Корюкин А.В., Кондрашов Э.К. Покрытия для полимерных материалов. М., "Химия", 1980, с. 20-23.

2. Ройх И.Л., Колтунова Л.Н., Федосов С.Н. Нанесение защитных покрытий в вакууме. М., 'Машиностроение' 1976, с. 333-334.

3. Сумм В.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., 'Химия', 1976, с.45, 137-165 (прототип).

Составитель А.Коцеев

Редактор Т.Веселова Техред М.Гергель Корректор Г.Решетник

Заказ 11113/60

Тираж 871

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ИПИ 'Патент', г.Ужгород, ул.Проектная, 4