

# 表面处理对 PEEK GF30 磁控溅射镀 Cu 金属化的影响

钟利<sup>1</sup>, 金凡亚<sup>1</sup>, 但敏<sup>1</sup>, 童洪辉<sup>1</sup>, 敬星<sup>2</sup>, 王新超<sup>1</sup>, 许泽金<sup>1</sup>

(1.核工业西南物理研究院 中核同创(成都)科技有限公司, 成都 610207;

2.中国核动力研究设计院, 成都 610213)

**摘要:** 目的 赋予基材 PEEK GF30 良好的导电性。方法 以磁控溅射镀膜技术在表面沉积 Cu 膜。分别采用离子注入和等离子体活化两种技术对基材进行界面处理, 通过接触角测试、红外光谱测试和界面微观形貌观察, 与原始基材展开表面状态对比。再在此基础上进行金属化处理, 并对 3 种不同界面状态下所制膜层的相结构、表面及断面形貌和成分、膜基结合强度进行判定和分析, 探讨界面状态的影响因素以及对膜基结合性能的作用机理。结果 注入金属 Ti 后, 表面 Ti 含量得到了有效提高, 但表面润湿性能无明显改变, 活化处理后表面极性基团增加、润湿性能大幅提升, 为镀膜提供了良好的界面状态。在原始状态、注入和活化后 3 种不同界面状态下制备的 Cu 膜均沿 Cu (225) 择优生长, 活化后所制膜层的结晶度最优。原始状态下所制膜层平整性欠佳、膜基交界处异种材料差异明显, 涂层附着力保持为 5 级, 结合力<0.1 N; 注入后所制膜层平整致密, 交界处有 Ti 微粒产生“锚扎”强化效果, 涂层附着力保持为 1 级, 结合力<0.1 N; 活化后所制膜层规则均匀, 交界处出现缓冲层, 金属微粒“锚扎”强化深度和强度效果最佳, 涂层附着力保持为 0 级, 结合力提升至 15.45 N。结论 金属注入能够改善膜基结合强度, 但改善效果受限于注入层深度的影响。等离子体活化处理能够提高表面活性, 改善基材表面环境, 可有效提高膜基结合强度。

**关键词:** 磁控溅射镀膜; 表面金属化; 界面处理; 注入; 活化; 聚醚醚酮; 膜基结合强度

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)07-0297-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.07.029

## Effect of Surface Treatment on Cu Metallization by Magnetron Sputtering of PEEK GF30

ZHONG Li<sup>1</sup>, JIN Fan-ya<sup>1</sup>, DAN Min<sup>1</sup>, TONG Hong-hui<sup>1</sup>,  
JING Xing<sup>2</sup>, WANG Xin-chao<sup>1</sup>, XU Ze-jin<sup>1</sup>

(1. Tongchuang (Chengdu) Technology Co. of CNNC, Southwest Institute of Physics, Chengdu 610207, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

**ABSTRACT:** To impart good electrical conductivity to the substrate PEEK GF30, Cu films were deposited on the surface by

收稿日期: 2021-07-09; 修订日期: 2021-10-27

Received: 2021-07-09; Revised: 2021-10-27

基金项目: 西物创新行动项目 (202001XWCXYD002); 国家自然科学基金 (11875039); 四川省应用基础研究项目 (2019YJ0296)

Fund: Supported by the Innovation Action Project of SWIP (202001XWCXYD002); the National Natural Science Foundation of China (11875039); the Applied Basic Research Project of Sichuan Province (2019YJ0296)

作者简介: 钟利 (1987—), 女, 博士, 主要研究方向为低温等离子体应用。

Biography: ZHONG Li (1987-), Female, Ph. D., Research focus: low-temperature plasma application.

通讯作者: 金凡亚 (1978—), 男, 博士, 研究员, 主要从事等离子体技术应用。

Corresponding author: JIN Fan-ya (1978-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: plasma technology applications.

引文格式: 钟利, 金凡亚, 但敏, 等. 表面处理对 PEEK GF30 磁控溅射镀 Cu 金属化的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 297-305.

ZHONG Li, JIN Fan-ya, DAN Min, et al. Effect of Surface Treatment on Cu Metallization by Magnetron Sputtering of PEEK GF30[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 297-305.

magnetron sputtering coating technology. Metal ion implantation and plasma activation technology were used to improvement of surface properties of substrate, and the properties of the interface after interface processing were compared with those of the original substrate by contact angle testing, infrared spectroscopy and microscopic morphology observation. On this basis, we deposited copper films by magnetron sputtering method and explored the factors affecting the interfacial state and the mechanism of the effect on the bonding performance by testing and comparing the phase structure, surface morphology and composition, and the bonding strength of the films deposited on three different interfacial states. The results showed that Ti content on the surface was effectively improved after metallic ion implantation while the surface wettability did not change significantly, and surface wettability and the interfacial state was greatly improved after the activation treatment. The Cu films prepared at three different interfacial states all grew along Cu(225) selectively, and the crystallinity of the film after plasma activation treatment was optimal. The film prepared in the original state had poor flatness and interfacial connection properties, the coating adhesion was maintained at level 5 and the bonding force was  $<0.1$  N. The film prepared after implantation was flat and dense, with Ti particles at the junction producing an "anchoring" reinforcement effect, and the adhesion of the coating was maintained at level 1, with a bonding force of  $<0.1$  N. The film prepared after activation was regular and uniform, with a buffer layer at the junction, and the depth and strength of metal particles "anchoring" was optimal, and the coating adhesion was maintained at level 0, with a bonding force of 15.45 N. Metal ion implantation can improve the film base bonding strength, but the improvement effect is limited by the depth of the implanted layer, while plasma activation treatment can increase the surface activity and improve the surface environment of the substrate, which can effectively improve the film base bonding strength.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering coating; surface metallization; interface treatment; implantation; activation; PEEK; bond strength

聚醚醚酮 (PEEK) 是由主链结构单元重复构成的半结晶高聚材料, 被认为是三大航空热塑性塑料之一, 因具有良好的化学稳定性、热稳定性、绝缘性、导热性和力学性能而成为近几年聚合材料研究的热点<sup>[1-6]</sup>。聚醚醚酮常用玻璃纤维 (GF)<sup>[7-8]</sup>、碳纤维 (CF)<sup>[2,9-11]</sup>、聚四氟乙烯纤维 (TF)<sup>[11]</sup> 和晶须<sup>[12-16]</sup> 等作为增强材料来制得高性能的复合材料。在“轻质高强”这一材料发展的永恒主题下, 玻璃纤维增强聚醚醚酮复合材料 (PEEK GF30) 的表面金属化研究具有重要的实验意义和工程意义。

表面金属化是指在不改变非金属材料基础性能的前提下, 通过表面改性技术赋予基材某种特定的金属性能<sup>[17-22]</sup>。常用的金属化处理有湿浸涂镀<sup>[19]</sup>、干法涂镀<sup>[20-21]</sup> 和制备金属涂层等方法, 其中干法涂镀技术由于其工艺灵活、环境友好, 所镀膜层精密度高、均匀致密而备受关注。唐飞熊等<sup>[17]</sup> 和潘俊锋等<sup>[18]</sup> 采用磁控溅射镀膜技术在聚合物基材上分别沉积 Ni-Cu 膜和 Cr-Ni/Cr-Cu/Cr-Ag 膜实现电磁屏蔽防护和耐磨强化。孙婧晗等<sup>[20]</sup> 采用电子束蒸发镀膜技术在芳纶纤维和石英玻璃上沉积 Cr/Au 双层纳米膜使其具备良导电性, Lin 等<sup>[21]</sup> 和 Kim 等<sup>[22]</sup> 以溅射镀膜技术在 PI 聚酰亚胺基材上镀覆 Cu 膜制备了精细的柔性电路板, 均对高聚材料进行了有效的表面金属化处理。但由于聚合物自身的分子结构, 通常具有表面浸润性不佳、熔融态黏度高的缺陷, 其表面与异质材料间的弱相互作用严重限制了基体和金属层的结合强度, 一直以来都是限制金属化使用和发展的一大难题。

为了解决此类问题, 界面处理技术应运而生。界面处理技术能够通过基体表面制造微纳结构或引入活性基团有效改善高分子材料的表面环境, 从而改善膜基结合强度, 目前使用较为广泛的有物理手段 (如等离子体处理技术、物理气相沉积技术、激光技术等)<sup>[23-26]</sup>、化学手段 (如磺化改性、胺化反应、表面接枝等)<sup>[27-28]</sup> 以及表面涂层改性<sup>[29]</sup> 等技术, 但现在的研究大多都聚焦于改性处理后材料的力学及生物性能改善效果上, 而关于膜基结合性能的提高及其影响机理研究较少。为了赋予基材 PEEK GF30 良导电性, 以磁控溅射镀膜技术在表面沉积 Cu 膜, 考虑到基材的高耐热性能, 分别采用离子注入和气体离子活化两种技术进行界面处理, 并与原始基材展开表面状态对比, 再在此基础上进行表面金属化处理, 分析 Cu 膜在不同界面状态下的生长机理, 对比膜层的结合强度, 探讨界面状态的影响因素以及对膜基结合性能的作用机理。

## 1 试验

### 1.1 离子注入

基材为 28 mm×28 mm×4 mm 的 PEEK GF30 块材, 基材经丙酮和无水乙醇超声清洗预处理后烘干。采用核工业西南物理研究院研制的多功能离子注入设备进行基材的表面改性处理, 配备 MEVVA 型高能金属离子源, 在真空、室温环境下对基材表面注入 Ti 离子, 注入能量为 20 keV, 注入剂量  $5 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>。

## 1.2 气体离子活化

采用 MAIP-1000 型磁控/电弧离子镀膜机对基材表面进行气体离子活化处理, 选择氩气为活化工作气体, 经由 PI 单极性脉冲离子源电源引出高能离子束, 选择恒压工作模式, 放电电压固定为 1 200 V。

## 1.3 磁控溅射镀膜

考虑到活化效果的时效性, 活化处理后不打开真空室, 继续使用 MAIP-1000 型磁控/电弧离子镀膜机以磁控溅射镀膜技术在基材表面沉积 Cu 膜。靶材连接 MSD 直流磁控溅射电源, 以 Ti 为过渡层, 镀膜时工作气压为 0.8 Pa, 靶电流 3 A。

## 1.4 性能测试及组织观察

选用表面接触角仪来对基材的表面浸润性进行测试和表征, 以其配备的不锈钢材质的平尖头针头来开展约束停滴法<sup>[30]</sup>测试液滴的轮廓, 通过拟合来分析出液滴的表观接触角值。选用 UV3600 型红外分光光度计测试基材表面特性。采用 JSM7500F 型冷场发射高分辨扫描电镜( SEM )观测涂层的表面和断口形貌, 并用配套的 X 射线能谱分析系统( EDS )对涂层截面进行微区扫描, 推测膜基界面处的成分变化趋势。基材与金属 Cu 膜的结合强度判定参考标准 GB/T 9286—1998<sup>[31]</sup>, 采用划格测试对金属膜层的附着力等级进行定性评判, 采用拉拔测试对结合强度进行定量表征。

# 2 结果及分析

## 2.1 界面处理对表面特性的影响

### 2.1.1 对润湿性的影响

分别以水和二碘甲烷(  $\text{CH}_2\text{I}_2$  )为测试介质, 测量基材在原始状态、注入 Ti 离子后及气体离子活化后的表面接触角及并计算其极性分量、色散分量和表面能, 测试结果见图 1 和表 1。

经 Ti 离子注入处理后, 基材的表面接触角变化不明显, 表面能也并未呈现出明显变化; 在 Ar 离子活化处理后, 基材表面接触角大幅降低( 测试介质为

水和二碘甲烷时分别降低了 67%和 57% ), 呈现出较为良好的亲水性, 能够为后续处理提供良好的界面条件, 表面能增加 68%, 其中色散分量提高 15.35%, 极性分量提高 185.75%, 极性分量的增加有利于提高材料相互接触时分子或原子的交互作用, 这将为后续提高表面金属化涂层的结合强度提供有力条件。

改善材料表面润湿性能可降低镀膜时的形核势垒, 加快热量传递, 减少缺陷的形成并改善应力集中问题, 能够有效提高成膜效率和成膜质量。而材料表面的润湿性取决于材料的表面能和表面形貌, 其中表面能是指表面粒子相对于内部粒子所多出的能量, 而表面形貌对接触角值的影响如 Cassie 方程式( 1 )<sup>[32]</sup>。在等离子体注入过程中, 高能 Ti 离子轰击表面带来源源不断的能量转移, 虽然大部分能量被用于打破聚合物原有键及重新成键, 但残留在表面粒子上的能量依然远高于原有能量值, 故认为等离子体注入后其表面能有所增加; 但 Ti 离子持续轰击带来的能量传递和热量累积同时也对基材表面形成了“刻蚀”作用, 导致微观粗糙度增加, 测试液滴被“架”在微凸体或微沟上<sup>[33]</sup>, 所以固-液接触面积  $f_1$  减少, 在这两个影响因素的综合影响下, 最终接触角并未出现明显的变化。而气体离子活化处理则在提高了表面能的同时对其表面粗糙度的影响有限, 所以接触角降低、表面浸润性改善更为明显。

$$\cos\theta_c = f_1(\cos\theta_1 + 1) - 1 \quad (1)$$

式中:  $\theta_1$  为测试样品的本征接触角;  $\theta_c$  为表观接触角;  $f_1$  为固-液接触面积分数。

### 2.1.2 对表面形貌及成分的影响

图 2 是基材原始状态、注入及活化后的表面微观形貌。基材是由编织后的玻璃纤维增强相与聚醚醚酮粉体按照一定的成分比例( 玻纤 30% )热压成型后、再经机械切削而得的块体, 表面存在纳米大小的凸起颗粒/凹陷痕迹和部分切削加工痕迹。经注入处理后, 表面超过 80% 的微小颗粒在金属离子的持续轰击下发生松动和脱附, 仅余浅凹坑残存在表面, 微细凹陷和切削加工痕迹也在钛离子带来的轰击和温升作用下被削弱, 注入后有部分金属颗粒或团簇残留在表面。活化后的基材表面变化较为明显, 在 PEEK 区

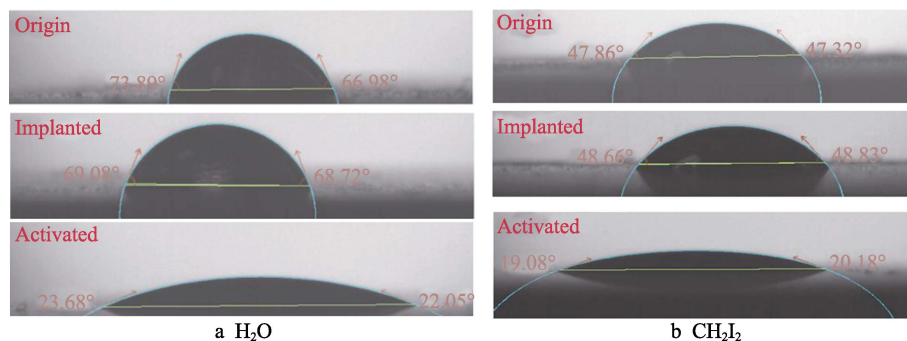


图 1 基材在不同界面状态下的接触角测试

Fig.1 Contact angle testing of substrates on different interfaces

表 1 基材在不同界面状态下的润湿性能  
Tab.1 The wettability of the substrates on different interfaces

Material	Contact angle/(°)		Surface energy/(mJ·m <sup>-2</sup> )	Polar component		Dispersion component	
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>		Value/(mJ·m <sup>-2</sup> )	Percent/%	Value/(mJ·m <sup>-2</sup> )	Percent/%
Origin	67	47	41.57	12.84	30.89	28.73	69.11
Implanted	68	49	40.42	12.68	31.37	27.74	68.63
Activated	22	20	69.83	36.69	52.54	33.14	47.46

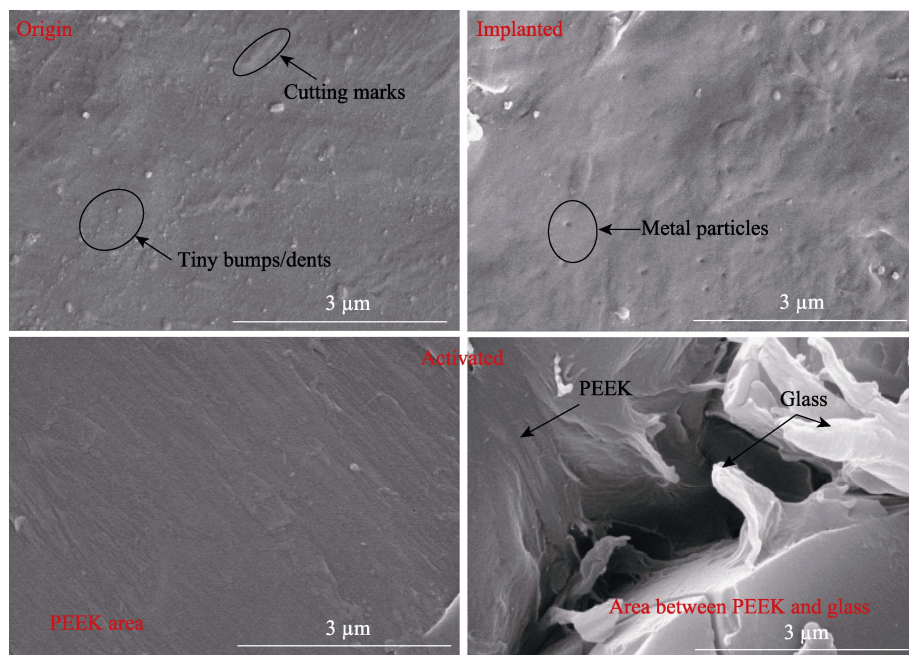


图 2 基材在不同界面状态下的微观形貌  
Fig.2 Microstructures of different interfaces

域完整光洁,微小颗粒几乎被 Ar 离子完全清除,留下的浅坑被磨平,但玻璃纤维与 PEEK 之间已出现了明显的剥离,出现了深且宽的分层沟壑,Ar 离子的持续作用改变了两者的表面环境,玻璃纤维与 PEEK 之间黏附已被破坏。

图 3 为基材分别在原始状态、等离子体注入和气体离子活化后的表面微区元素成分扫描结果(EDS)。EDS 为半定量的分析测试手段,能够为微区的化学元素提供一定的参考价值。PEEK GF30 是含有 30%玻璃纤维增强相的热塑性复合材料,在原始基材微区中 C、O 占主导地位,另有少量的 Si、Mg、Ca、Al 等都来自玻璃纤维增强相。注入时高能

Ti 离子沉积到基材表面并占据基材表面和近表面的间隙位置,注入后样品表面出现了质量分数为 4.11% 的 Ti,证明注入的有效性。活化处理后的样品表面 C、O 元素的相对含量明显增加, Si、Ti、Ca 及其他元素大幅减少(质量分数均小于 1%),证明活化过程的溅射清洗效果非常显著。在活化过程中,氩气被电离成为载能粒子,与基材表面发生弹性碰撞,通过级联碰撞产生大量离位原子,当载能粒子能量达到一定程度时,基材原子被推出晶格位置成为气相逸出,实现辉光溅射清洗。活化时放电气体工作压力为 0.05 Pa,放电电压为 1 200 V,对于杂质元素的去除效果较好。

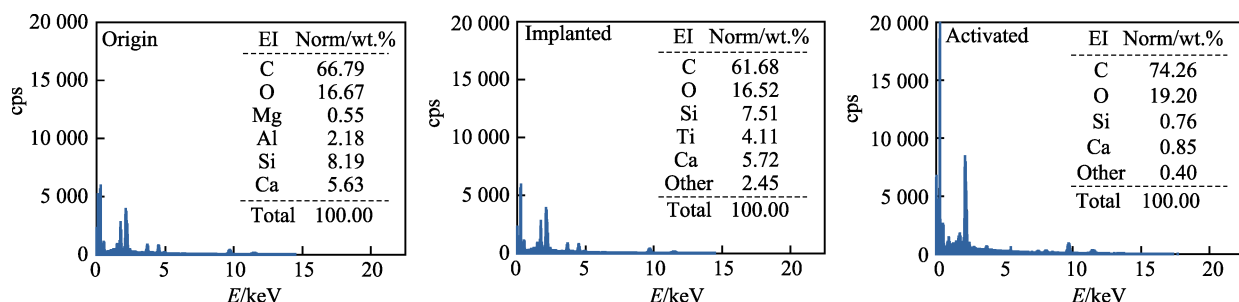


图 3 基材在不同界面状态下的元素成分  
Fig.3 Elemental composition of different interfaces



### 2.1.3 对组织结构特性的影响

PEEK (聚醚醚酮) 是主链结构中含有一个酮键和两个醚键的重复单元所构成的高聚物。图 4 为 3 种界面的红外吸收光谱曲线。在原始样品的红外吸收峰谱中, 玻璃纤维的结构水振动峰出现在  $3\,378\text{ cm}^{-1}$  处, Si—O 弯曲振动峰出现在  $671$ 、 $606$ 、 $511\text{ cm}^{-1}$  处; PEEK 基中酮键 C=O 的特征红外吸收峰在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处出现, 峰谱中  $1\,648\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与酮键 C=O 的伸缩振动有关; 在  $1\,592$ 、 $1\,487\text{ cm}^{-1}$  处和  $1\,216$ 、 $1\,184\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别由醚键 Ar—O—Ar (Ar 为芳烃基, 下同) 的平面振动和不对称伸缩振动引起;  $1\,308\text{ cm}^{-1}$  处和  $924\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应 C—O 单键的平面振动和对称伸缩振动;  $1\,155$ 、 $1\,003\text{ cm}^{-1}$  处和  $835$ 、 $766\text{ cm}^{-1}$  处分别为甲基苯衍生物中 C—H 的面内弯曲振动和面外弯曲振动。

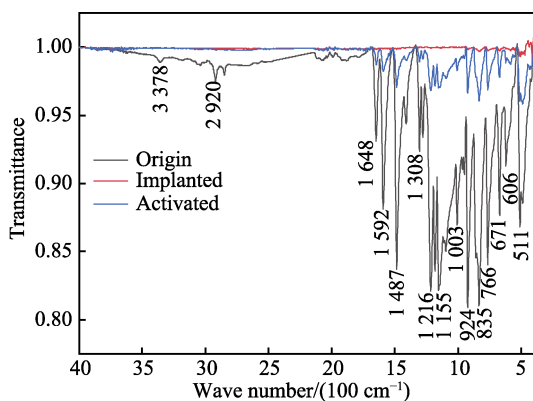


图 4 基材在不同界面状态下的红外吸收光谱  
Fig.4 Infrared spectrogram of different interfaces

活化后的峰谱出现了明显的变化, 玻璃纤维中结构水的峰谱完全消失,  $511\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—O 弯曲振动峰依然存在, 其相对含量增加。PEEK 中酮键 C=O 在  $2\,920\text{ cm}^{-1}$  处的特征吸收峰几乎完全消失, 仅余  $1\,648\text{ cm}^{-1}$  处的振动峰, 其强度也大幅下降, 说明酮键大幅减少, 且对称性变差、偶极矩变化较大。醚键 Ar—O—Ar 的谱峰数目没有发生变化, 但其强度明显降低, 说明大量醚键在活化过程中被高能活性离子打断, 发生了键的转化和重组。C—O 单键和甲基中 C—H 的振动数目和位置不变, 但振动强度减弱, 这表明经过等离子体活化后基体表面的 C—O 单键和甲基均出现不同程度的数量减少, 其偶极矩发生变化。值得注意的是, 活化后的振动曲线上, C—O 单键和甲基中 C—H 的振动峰半高宽略有增加, 说明晶体结构中键长与键角出现差别, 从而引起振动频率发生变化, 这与基团的孤对电子和电子云分布有关。醚键 Ar—O—Ar 和甲基的谱峰位置向左偏移, 这是由于苯环在高能 Ar 离子的轰击下发生亲电取代反应, 活化基出现, 形成斥电子基团。

注入金属钛后的峰谱几乎变为一条直线, 玻璃纤维的结构水振动峰和 PEEK 中的酮键、醚键、甲基振动峰等均几乎完全消失, 仅在  $924$ 、 $835$ 、 $511\text{ cm}^{-1}$

等弯曲振动峰处保存有非常微弱的振动, 表明还残存有微量 C—O 单键、甲基及 Si—O。

分析其原因如下: 聚醚醚酮是具有非极性芳香主链的线性高分子聚合物, 含有大量芳环、醚键及酮键, 由于醚类官能团的极性弱, 故其表面浸润性较差。经高能 Ar 离子活化后, 基体上的醚键和酮键被打断, 产生大量自由基、孤电子和自由离子。同时 Ar 离子与基材表面原子发生弹性碰撞, 一方面将能量和热量传递给基体, 在线性聚合长链上产生诱导效应和共轭效应, 促使取代基改变芳香环的电子云分布, 形成具有活化基的极性基团, 最终反映为峰位左移, 从而改善了材料的表面浸润性能, 一方面也改变玻璃纤维的表面环境, 使玻璃中的结构水直接与 PEEK 基材脱离。结构水的峰消失说明玻璃纤维整体遭到了高能 Ar 离子的破坏, 但 Si—O 存在甚至相对含量有所升高, 表明玻璃纤维与基体 PEEK 之间的黏附依然牢固。而基材经注入之后, 金属原子“锚扎”进入表面和浅表面, 几乎完全覆盖了原有的官能团, 故而呈现出近乎平直的峰谱线。

## 2.2 界面处理对涂层的影响

### 2.2.1 对涂层形貌和成分的影响

图 5 和图 6 分别为不同界面状态下所制备金属层的表面及断口的微观形貌。对比观察金属膜的表面形貌, 原始状态基体所制膜层表面有明显的团簇, 粒径为  $30\text{ nm}$ ~ $1.2\text{ }\mu\text{m}$ , 团簇尺寸均匀性较差, 涂层微观表面有轻微隆起和明显的沟壑。此外, 表面还存在有尺寸细小 (约几纳米)、非均匀分布的微粒。注入后所制膜层表面团簇尺寸明显变小, 由块状微粒变为边缘圆滑的长条状聚集体, 整体更加均匀致密, 隆起现象得到了改善, 膜层更加趋于平整, 同时表面的细小微粒也几乎消失; 活化后所制膜层表面团簇粒径增加至  $0.6$ ~ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ , 为均匀且规则的多面体形状, 涂层表面平整、无隆起、无其他细小微粒, 整体均匀性较好。

对比观察金属膜的断口形貌, 3 件样品的金属膜均为  $40\text{ }\mu\text{m}$ 。金属膜在不同程度上都表现出沿纵深方向结晶的趋势, 这与 XRD 测试结果中有择优取向的结论相吻合。3 种样品在界面位置上差别较大: 原始状态基体所制膜层的界面位置上异种材料的差异明显, 膜层与基体之间连接生硬、界面相互作用较弱, 沉积的 Ti 过渡层几乎不可见, 界面处存在大量的孔洞、沟壑和阴影覆盖区域, 将对此处的结合强度造成不良的影响。注入后所制膜层的断口更加平整光滑, 存有少量孔洞, 注入后有部分球形金属微粒嵌扎入基材内部, 形成了类似“锚扎”的强化效应, 于改善膜基结合强度有利。活化后所制膜层的界面上有约  $30\text{ }\mu\text{m}$  厚的片状和长条状物质致密地层叠在一起, 起到了过渡和缓冲的作用, 膜基结合处基本无孔洞、沟壑和阴影覆盖区, 同时也有球形金属微粒弥散地“锚扎”在此缓冲层中并一直深达基体内部。

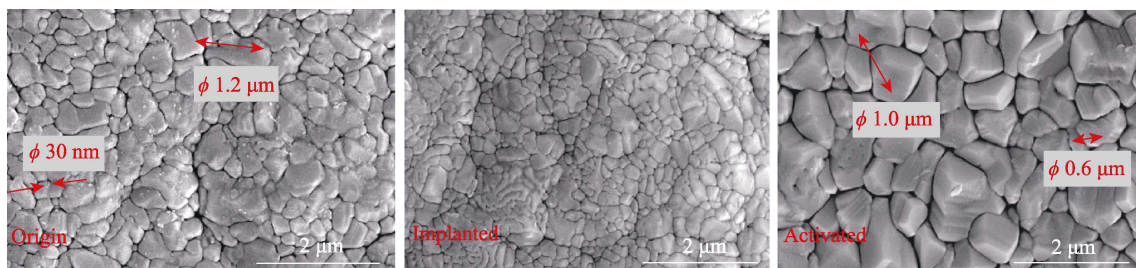


图5 3种界面状态下所制膜层的表面微观形貌

Fig.5 The surface microstructures of films deposited on different interfaces

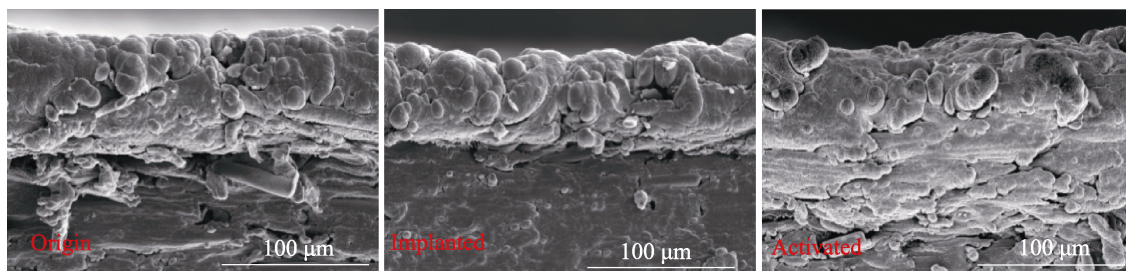
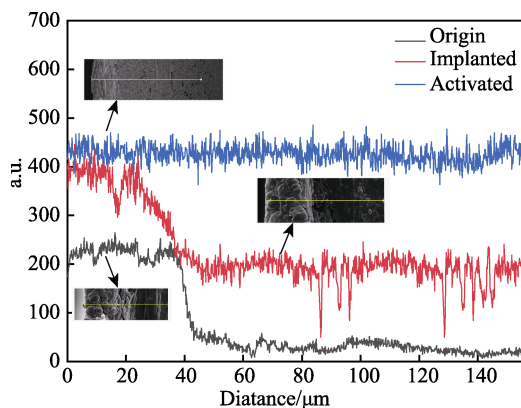


图6 3种界面状态下镀膜的断口微观形貌

Fig.6 The cross-sectional microstructures of films deposited on different interfaces

对3种样品的断口进行线扫描,以观察涂层-界面-基体内部的元素变化趋势,结果如图7所示。原始状态和注入后镀膜的Cu含量变化趋势完全相同,都随扫描深度逐渐增加而降低,说明Cu仅在涂层中大量存在,这与理论一致。

图7 3种界面状态下镀膜的断口Cu成分扫描  
Fig.7 Cu composition on cross-section (line)

活化后所制膜层中Cu元素在约700 μm深度范围内均处于所有扫描元素中的主导地位,且含量基本不变,与其他样品有明显差别。分析其原因:在等离子体活化时,高能Ar离子轰击基体,打断了高聚合基体表面的长链,形成了新的官能团和大量自由基,镀膜时Cu离子源源不断地撞击基体,带来能量交换,并与自由基、官能团发生反应,在基体近表面形成团聚体(如镀膜后的微观形貌图所示),甚至补充进入了基体内部。活化后的PEEK基体与玻璃纤维出现了明显的剥离,彼此之间的黏附被Ar离子携带的

能量破坏,二者界面处形成深且宽的分层沟壑,为镀膜时Cu离子提供了进入基体内部的通道。经由“甬道”进入基体内部的Cu离子也对膜基结合界面形成了类似机械“锚扎”的强化效果,并且浓度含量和“锚扎”深度均远远高于注入的强化效果,对结合性能的改善效果更加明显。

## 2.2.2 对涂层结构的影响

对3种样品进行了X射线衍射能谱测试,如图8所示。对比标准卡片PDF#85-1326可知:在3种不同界面状态下制备的金属膜层都表现为结晶度较好的晶体结构,均沿(225)方向择优取向,相结构差异较小。通过Jade软件计算强峰的峰位角、峰高、峰面积、半高宽及晶粒尺寸,结果详见表2,以此来评价膜层的结晶程度。3种样品的X衍射测试结果差异较小,推测可能是界面状态的影响仅限于镀膜初期,

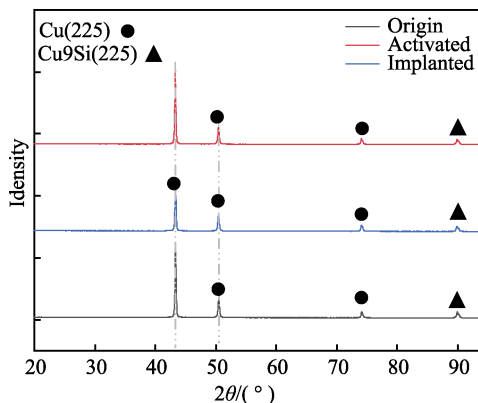
图8 3种界面状态下所制膜层的XRD峰谱  
Fig.8 XRD spectrum of films deposited on different interfaces

表 2 3 种界面状态下所制膜层的结晶情况  
Tab.2 The crystallization of films deposited on different interfaces

Material	2 $\theta$	$d$	Height	Area	FWHM	XS/nm
Origin	43.357	2.085 2	53 064	550 913	0.232	40.9
Implanted	43.305	2.087 6	53 562	543 039	0.226	42.1
Activated	43.333	2.086 3	67 826	688 389	0.219	41.4

在很薄的厚度范围内存在,随着镀膜时间的延长,成膜的结构和质量逐渐趋于一致。但值得一提的是,活化后制备膜层的最强衍射峰 Cu (225) 的峰强更高、半高宽更小,即峰形更为尖锐,说明膜层的相对结晶度要优于其他样品,峰面积比其他样品大 25%,表示 Cu (225) 的相对含量更高,说明活化后制备膜层的质量更优。

2.2.3 对涂层结合强度的影响

参考 GB/T 9286—1998<sup>[31]</sup>,采用划格测试来判定金属涂层的附着力等级,并采用拉拔测试对膜基结合强度进行定量表征,测试结果见表 3。经划格测试后,原始状态下所制膜层几乎完全脱落,金属层基本失效,依据标准判定为 5 级;注入后所制膜层基本完好,与基体黏附牢固,在切口交叉处出现极少许脱落,影响区小于 5%,判定为 1 级;活化后所制膜层非常完整,切割边缘完全平滑,无脱落,判定为 0 级。

拉拔测试时将铜丝与金属膜焊接结合,在铜丝上施加垂直载荷进行拉拔,逐渐增大载荷直至膜基分离,将膜层失效时的临界载荷判定为膜基结合强度。原始状态和注入后镀膜的结合强度均低于 0.1 N,活化后镀膜为 15.45 N,结合强度提升较为明显。

分析其原因如下:就注入和活化这两种界面处理方式而言,注入的 Ti 离子 (20 kV) 能量远高于活化时 Ar 离子 (1 200 V),高能的 Ti 离子能够冲破势垒,打断基体 PEEK 原本的醚键、酮键,甚至是增强相玻璃纤维中的结构水和 Si—O 键,形成大量自由基,基材表面和浅表面的官能团发生变化,玻璃纤维与聚醚醚酮之间的界面黏附被破坏,部分 Ti 离子与自由基发生反应,形成新的官能团;大量 Ti 原子直接在表面或浅表面的空位上停留,形成类似“锚扎”效应,其中表面 Ti 原子含量最高,甚至能在红外光谱测试时将其他官能团完全覆盖。但是随着注入深度的增加,Ti 原子含量急剧降低,大部分 Ti 离子携带的能量最终以弹性碰撞、分子振动和热辐射的形式耗散。由于 Ti 原子占据了基体表面和浅表面的空隙位置,填补了空隙、空位和通道等缺陷,使基材表面越来越趋于致密,同时基材获得载能粒子的能量交换,表面能逐渐升高,使得后续的 Ti 离子和镀膜时的 Cu 离子更加难以进入表面,其注入难度和镀膜难度都略有增加,Cu 与基体结合界面处的“共混”区域有所减薄,对 Cu 膜与基体的结合强度不利。同时,在注入过程中高能 Ti 离子与基材原子发生碰撞,在打断键能的

同时使得原子获得能量,产生共振甚至是位移,导致大量的缺陷,随注入的持续进行,这些缺陷重叠并发生相互作用,形成更为复杂的缺陷,导致了应力的产生和累积,也不利于后续成膜的质量。

而在气体离子活化的过程中,载能 Ar 离子也能打断基材原有的长链产生自由基和新的官能团,形成更多极性基团,对基材产生“刻蚀”作用,增加表面粗糙度,从而改善了表面润湿性能。同时载能粒子与原位原子之间的级联碰撞使得 PEEK 基体与玻璃纤维之间的黏附被破坏,二者之间出现剥离,镀膜时 Cu 离子与自由基、官能团发生反应,在基材表面形成团聚体,再经由 PEEK 基体与玻璃纤维之间的剥离“甬道”进入基材内部,并停留在内部空隙位置上,形成了类似机械“锚扎”的强化效果。经由“甬道”进入内部的 Cu 离子浓度含量和“锚扎”深度均远远高于注入的强化效果,对结合性能的改善效果更加明显。

等离子体活化后镀膜的结合性能提升显著,这与其界面处理后测量的接触角、表面能、红外吸收峰谱和镀膜后涂层的 XRD 峰谱、显微形貌及成分变化显示出的规律完全相符,说明气体离子活化能够有效增加表面能,提高表面润湿性,改善界面活性,提高膜基之间的结合强度。

表 3 膜基结合强度测试结果  
Tab.3 Bonding strength of films deposited on different interfaces

Material	Bond strength	
	Cross-cut test (Qualitative)	Pull test (Quantitative)
Origin	5 level	<0.1 N
Implanted	1 level	<0.1 N
Activated	1 level	15.45 N

3 结论

1) 对 PEEK GF 基材注入金属 Ti 能够有效提高表面和近表面的 Ti 含量,但对表面润湿性能影响不大。等离子体活化处理可以增加表面极性基团,改善表面润湿性,且能够破坏基材与玻璃纤维之间的连接,为镀膜提供良好的界面状态;

2) 在原始状态、注入和活化后 3 种不同界面状态下制备的金属 Cu 膜相结构差异较小,均为沿 Cu(225) 方向择优生长的晶体,其中活化后所制膜层结晶度最优。原始状态下所制膜层平整性欠佳,膜基交界处异种材料差异明显,注入后所制膜层更加致密平整,交界处有 Ti 微粒产生“锚扎”强化效果。活化后所制膜层最为规则均匀,交界处活化产物发挥过渡和缓冲作用,金属微粒“锚扎”深入基材,强化效果最佳。

3) 不同的界面处理技术对金属膜结合强度的影响差别较大:在划格测试中,原始状态所制膜层的附



着力保持为 5 级, 注入后提升至 1 级, 活化后提升至 0 级; 在拉拔测试中, 原始状态和注入后所制膜层结合力均 $<0.1$  N, 活化后提升至 15.45 N。金属注入能够改善膜基结合强度, 但改善效果受限于注入层深度的影响; 等离子体活化处理能够提高表面活性, 改善基材表面环境, 对膜基结合强度的改善效果较为明显。

#### 参考文献:

- [1] 杨福生, 赵延斌, 吴靖. 国外热塑性树脂基复合材料现状及发展趋势[J]. 吉林化工学院学报, 2001, 18(3): 74-78.  
YANG Fu-sheng, ZHAO Yan-bin, WU Jing. The Situation and Trend of Exotic Thermoplastic Resin Group Composites[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2001, 18(3): 74-78.
- [2] 张照. 碳纤维织物增强聚醚醚酮基(CFF/PEEK)航空复合材料的制备及其界面改性[D]. 上海: 东华大学, 2017.  
ZHANG Zhao. Preparations and Interface Modifications for Carbon Fiber Fabrics Reinforced Polyetheretherketone (CFF/PEEK) Aeronautical Composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [3] GU Jun-feng, SUN Xiu-jie, LI Zheng, et al. Elastohydrodynamic Lubrication Analysis of Polymer-on-Polymer Artificial Hip Joint of CF/PEEK Composite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(39): 50996.
- [4] LIN Le-yu, EMRICH S, KOPNARSKI M, et al. Lubrication Performance of a Polyetheretherketone (PEEK) and Polytetrafluoroethylene (PTFE) Blend within a Steel/Steel Tribosystem[J]. Wear, 2021, 484-485: 203997.
- [5] 张丽. 聚醚醚酮市场分析及发展趋势[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5): 1-6.  
ZHANG Li. Analysis and Development Trend of PEEK Market[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5): 1-6.
- [6] 方良超, 陈奇海, 霍绍新, 等. 聚醚醚酮(PEEK)的改性及其应用[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(2): 115-118.  
FANG Liang-chao, CHEN Qi-hai, HUO Shao-xin, et al. Modification of Poly Ether Ether Ketone and Its Application[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(2): 115-118.
- [7] SUMER M, UNAL H, MIMAROGLU A. Evaluation of Tribological Behaviour of PEEK and Glass Fibre Reinforced PEEK Composite under Dry Sliding and Water Lubricated Conditions[J]. Wear, 2008, 265(7-8): 1061-1065.
- [8] LI E Z, GUO W L, WANG H D, et al. Research on Tribological Behavior of PEEK and Glass Fiber Reinforced PEEK Composite[J]. Physics Procedia, 2013, 50: 453-460.
- [9] 崔晓华, 李英, 刘夏青, 等. 不同长度 CF/PEEK 复合材料润湿性及摩擦学性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(12): 146-149.  
CUI Xiao-hua, LI Ying, LIU Xia-qing, et al. Study on Wettability and Tribological Properties of PEEK Composite Reinforced by CF with Different Lengths[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(12): 146-149.
- [10] 孙一剑, 吴举, Elwathig A. M. Hassan, 等. 碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的界面改性[J]. 高科技纤维与应用, 2021, 46(2): 21-27.  
SUN Yi-jian, WU Ju, HASSAN E, et al. Interfacial Modification for Carbon Fiber Reinforced Polyetheretherketone Composite[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2021, 46(2): 21-27.
- [11] 杨祝超. 基于结晶性聚醚醚酮的碳纤维上浆剂的研究及复合材料界面构筑[D]. 长春: 吉林大学, 2020.  
YANG Yan-chao. The Research of Carbon Fiber Sizing Agent Based on Crystalline Polyetheretherketone and Composite Interface Construction[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [12] 马娜, 隋国鑫. 干摩擦条件下短碳纤维/钛酸钾晶须增强聚醚醚酮复合材料的摩擦机制[J]. 复合材料学报, 2013, 30(S1): 49-54.  
MA Na, SUI Guo-xin. The Tribological Mechanism of Short Carbon Fibers and Potassium Titanate Whiskers Reinforced Polyetheretherketone Composites in Dry Sliding[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(S1): 49-54.
- [13] 华煜煜. 六钛酸钾晶须/聚醚醚酮复合材料力学、摩擦学性能及界面结合机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
HUA Man-yu. Studies on Mechanical/Tribological Properties of Potassium Hexatitanate Whisker/Polyetheretherketone Composites and the Interfacial Bonding Mechanism[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [14] 郭明波, 徐宏, 古宏晨. 钛酸钾晶须表面处理及对聚烯烃增强[J]. 上海交通大学学报, 2004, 38(10): 1677-1681.  
GUO Ming-bo, XU Hong, GU Hong-chen. Surface Modification of Potassium Titanate Whiskers and Reinforcement Effects of Polyolefin Composite Materials[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 2004, 38(10): 1677-1681.
- [15] TJONG S C, MENG Y Z. Properties and Morphology of Polyamide 6 Hybrid Composites Containing Potassium Titanate Whisker and Liquid Crystalline Copolyester[J]. Polymer, 1999, 40(5): 1109-1117.
- [16] YU De-mei, WU Jing-shen, ZHOU Li-min, et al. The Dielectric and Mechanical Properties of a Potassium-Titanate-Whisker-Reinforced PP/PA Blend[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(4): 499-508.
- [17] 唐飞熊, 但敏, 刘镜波, 等. 磁控溅射镀膜技术在高分子轻量化材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(7): 57-61, 78.  
TANG Fei-xiong, DAN Min, LIU Jing-bo, et al. Application of Megnetron Sputtering Technology on Lightweight Polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(7): 57-61, 78.



- [18] 潘俊锋, 曹一鸣, 何晓波. 塑料材质上磁控溅射制备金属复合膜的性能研究[J]. 现代制造技术与装备, 2017(7): 52, 64.  
PAN Jun-feng, CAO Yi-ming, HE Xiao-bo. Properties of Metal Composite Films Prepared by Magnetron Sputtering on Plastic Materials[J]. Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2017(7): 52, 64.
- [19] 余帆, 滕翠青, 秦明林, 等. 芳纶纤维表面银金属化的性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(8): 585-590.  
YU Fan, TENG Cui-qing, QIN Ming-lin, et al. Performance of Silver-Deposited Aramid Fibers[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(8): 585-590.
- [20] 孙婧晗. 半球谐振子金属化镀膜残余应力与膜厚均匀性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.  
SUN Jing-han. Study on Residual Stress and Film Thickness Uniformity of Hemispherical Resonator Metallization Coating[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [21] KIM S H, NA S W, LEE N E, et al. Effect of Surface Roughness on the Adhesion Properties of Cu/Cr Films on Polyimide Substrate Treated by Inductively Coupled Oxygen Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2072-2079.
- [22] LIN Y S, LIU H M, CHEN C L. Plasma Surface Modification of Polyimide Films by Air Glow Discharge for Copper Metallization on Microelectronic Flex Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(12-13): 3775-3785.
- [23] 叶源, 徐勇军, 刘煜平, 等. 聚合物表面金属化改性的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(11): 187-190.  
YE Yuan, XU Yong-jun, LIU Yu-ping, et al. Progress of Surface Modification for Surface Metallization of Polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(11): 187-190.
- [24] 刘际伟. 泡沫塑料表面的磁控溅射镀膜技术研究[J]. 表面技术, 2002, 31(5): 8-9.  
LIU Ji-wei. Study on Magnetic-Control Sputtering on Foam Plastic Surface[J]. Surface Technology, 2002, 31(5): 8-9.
- [25] SHI W, DONG H, BELL T. Wear Performance of Ultra High Molecular Polyethylene Ion Implanted Weight[J]. Surface Engineering, 2003, 19(4): 279-283.
- [26] CHEN Jing-sheng, ZHU Fu-ying, PAN Hao-chang, et al. Surface Modification of Ion Implanted Ultra High Molecular Weight Polyethylene[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2000, 169(1-4): 26-30.
- [27] 刘克杰, 杨文良, 彭涛, 等. 芳纶表面改性技术进展(二)——化学改性方法[J]. 合成纤维, 2011, 40(7): 26-31.  
LIU Ke-jie, YANG Wen-liang, PENG Tao, et al. Progress in Surface Modification of Aramid Fiber(ii)—Chemical Modification[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 40(7): 26-31.
- [28] 毛誉蓉, 孙佳敏, 周雄, 等. 医用特种高分子聚醚醚酮植入体及其表面界面工程[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(2): 144-160.  
MAO Yu-rong, SUN Jia-min, ZHOU Xiong, et al. Medical Speciality Polymer Polyether Ether Ketone Implant and Its Surface Interface Engineering[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(2): 144-160.
- [29] 姚卫国, 鲁姗姗, 窦艳丽, 等. 高分子表面金属化技术[J]. 化工进展, 2018, 37(5): 1852-1859.  
YAO Wei-guo, LU Shan-shan, DOU Yan-li, et al. Polymer Surface Metallization Technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(5): 1852-1859.
- [30] 洪振宇. 悬垂液滴研究及表面张力和润湿角测定[J]. 物理实验, 2006, 26(7): 10-12, 18.  
HONG Zhen-yu. Surface Tension and Wetting Angle Measuring by Suspending Drops[J]. Physics Experimentation, 2006, 26(7): 10-12, 18.
- [31] 国家质量技术监督局. 色漆和清漆 漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.  
State Bureau of Quality and Technical Supervision of the People's Republic of China. Paints and Varnishes-Cross Cut Test for Films: GB/T 9286—1998[S]. Beijing: Standards Press of China, 1999.
- [32] ERBIL H Y. The Debate on the Dependence of Apparent Contact Angles on Drop Contact Area or Three-Phase Contact Line: A Review[J]. Surface Science Reports, 2014, 69(4): 325-365.
- [33] 倪新亮, 金凡亚, 沈丽如, 等. 等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J]. 复合材料学报, 2015, 32(3): 721-727.  
NI Xin-liang, JIN Fan-ya, SHEN Li-ru, et al. Carbon Fiber/Resin Composites Treated by Plasma[J]. Acta Materialia Compositae Sinica, 2015, 32(3): 721-727.

责任编辑: 万长清