

真空镀铝工艺中的几个问题

林梅生

(杭州镀膜材料厂)

主题词: 真空镀膜、铝、工艺分析。

内容提要: 真空镀铝生产几经波折后目前又在全国迅速发展。这是因为真空镀铝复合材料不仅在包装上具有很大前途, 而且在工业、农业、通讯、国防和科研等领域中得到广泛应用。然而, 在全国的生产厂家中好者甚少, 出现了上马快, 下马也快的现象。其原因都是因镀膜质量不过关, 且效率低。

镀膜质量除了与设备有关外, 还与操作人员的水平、技术人员的指导和合适的工艺条件有很大关系。我厂使用的是兰州真空设备厂生产的GB—1400CB型真空连续镀膜机, 是一种卧式单室机。虽然真空度可达 $6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 但抽气时间长(开始生产时需预热1 h, 再抽真空40 min。以后重复抽真空时间20—25 min), 生产效率低。尽管如此, 通过一段时间的探索, 总结了一些规律供国内外同行参考。

一、对真空度的要求

真空室内真空度太低时, 残余气体分子达基片的数量过大, 影响铝膜的纯度。所以, 提高真空度对膜质量大有好处, 特别是膜层的牢度和光亮度。综合考虑生产效率, 最适宜的蒸镀工作真空度是 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 左右(最好在 $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)。

为了保证上述工作真空度, 真空室的预抽真空度要更高些。一般应达 $7 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。同时要控制在蒸镀过程中基材的放气量。若基材气量大, 使蒸镀的工作真空度达不到 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 则基材要进行预处理。

对于双室式真空镀膜机, 由于结构的优越性, 只要下室(蒸镀工作室)能达到 $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, 上室(卷绕室)的真空度可降到 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (不能再低于此值)。

二、对蒸发源的要求

目前, 常用的蒸发源其加热方法有: 电阻加热、高频加热和电子束加热。我国采用最多的是电阻加热蒸发源, 尤其是电阻式石墨坩埚蒸发舟。现在主要谈连续镀膜机中石墨坩埚的选择和使用。

1. 选择坩埚时, 材质要高纯度的; 结构要致密, 气孔率低, 特别是开放的连通孔要少。因为在蒸镀时, 铝分子将渗入孔中。这不仅改变了石墨坩埚的导电率, 使温度难以控制, 而且铝分子渗入会引起坩埚膨胀而断裂(最初在坩埚壁上生成黄色的碳化物, 这种碳化物又能进一步恶化电性能)。最好选购表面经过浸渍处理的石墨坩埚(用硝酸铝对石墨坩埚进行处理, 使坩埚孔穴和表面形成 Al_2O_3 保护层)。这不仅可减少铝分子渗透, 而且增强抵抗氧化能力和对铝的浸润性, 提高铝的蒸发效率和蒸发的稳定性。

2. 使用前, 要对石墨坩埚进行检查。

1990年6月29日收到, 作者邮编310021

(1) 排除在运输中表面划伤、碰坏和生产厂家漏检的坏零件。

(2) 辨认坩埚中碳—石墨是哪一类碳为主组成的。方法是：将加热体头部在纸上画一道。石墨为层片状结构，质地较软，画道极易留下黑色痕迹。无定型碳则较难。区别清楚后，可以根据材料，控制送丝时间和速度。石墨电阻小，起始电阻大。随温度升高，电阻迅速下降，电流增大较快，铝丝可送的早些、快些。无定型碳则相反，铝丝千万不可输送过早过快。否则因温度不够高，熔化的铝就与碳反应（650℃左右）生成碳化铝。

3. 石墨坩埚虽然结构密，抗压强度大（约200—600Pa），但较脆。所以在石墨坩埚上夹时，电极两端要对中，高低要一致（高低不平时可用厚度为0.3—0.35mm的柔性石墨纸垫平压紧，接触良好）。两端压力要均匀，不宜用力过猛，以免产生应力或断裂。

4. 在坩埚上产生积铝时，要及时清除。在清除时，尽量避免铲伤坩埚表面。这里要提及的是：有些单位为了节省钱，将大块石墨加工成加热体使用。对于结构较松的石墨是完全不可用的（石墨的气孔率为10—35%）；对于结构密的石墨也只能将原表面做蒸发面（因为在压制时石墨与模具接触面产生滑动，表面较密而光滑）。若都是新加工面，则不能使用。况且，石墨制品还有各向异性的性能，所以一般都不能随便代用。目前，我厂应用的是山东青州生产的石墨陶瓷坩埚，性能比石墨坩埚优越。

三、对蒸发温度和送丝的要求

1. 石墨坩埚上夹后，要通电试验是否接触良好。此时，切勿通电时间过长，温度过高，以防坩埚氧化，缩短使用寿命。尤其在蒸镀工作室未抽真空（在常压下试验）时。

2. 因石墨化学活性大，易氧化，所以送丝和升温时间要控制配合好。在400℃时，石墨开始有轻微氧化；到650℃时，碳和铝即能生成碳化铝。

生成的碳化铝在真空状态下（即 2.6×10^{-2} Pa时）加热升到1400℃还是稳定的；到2200℃时才能升华，但铝在 10^{-3} Pa时，加热到847℃就能大量蒸发。根据我们的实践经验，由于生产过程较快，为了获得又亮又牢，质量好的膜，不能让蒸发的铝分子慢慢的飘浮上去，像灰尘那样附着在基材表面上。而要使蒸发的铝分子具有一定的动能，较快的冲到基材上。所以实际的蒸镀温度要高得多。一般最佳温度控制在1400℃—1700℃之间，最高不要超过2000℃。所以，一旦生成积铝，就无法消除。故加热时必须遵守下列几点：

(1) 在生产时，坩埚未加热到高温前，不能送丝，以免生成“积铝”。

(2) 当镀膜过程中发生故障立即停机后，有部份未蒸发的残余铝留在坩埚上，在第二次开机加热时，也易生成“积铝”。如已生成“积铝”时，必须先清除。但必须小心，不要铲伤坩埚。最好的办法是：在第二次开机前，采取瞬时通电用小铲铲除蒸发面上的熔融杂物。

(3) 蒸镀时，温度控制在1400℃—1750℃之间（通常控制输入功率，即蒸发电流250A左右）。必要时，可用光学测温计检测。

(4) 加温不宜超过2000℃。因为温度过高，从导丝管送出的铝丝离坩埚较近的一段也达到熔化而滴落在坩埚上。而熔铝与坩埚存在温度梯度，熔铝可夹带的气体即发生膨胀爆炸，造成铝花飞溅，被溅到的膜烧成针孔。

3. 我厂的导丝管与加热体（坩埚）的夹角约在15°—20°之间，温度过高易造成铝花飞溅；温度偏低了，又会造成铝丝起超现象（如图1）。在继续送丝后，由于自重加大，一段铝丝落到坩埚上就整段熔化。所以铝分子的蒸发量也断断续续，出现膜层漏镀或镀层不均匀

现象。另外，在坩埚上铝量的改变，使导电率也改变，加上电压波动，有时也易产生起弧现象而烧蚀坩埚，缩短了坩埚的使用寿命。所以，导丝管与加热体的夹角应该在 $20^\circ < \alpha < 45^\circ$ 为宜。

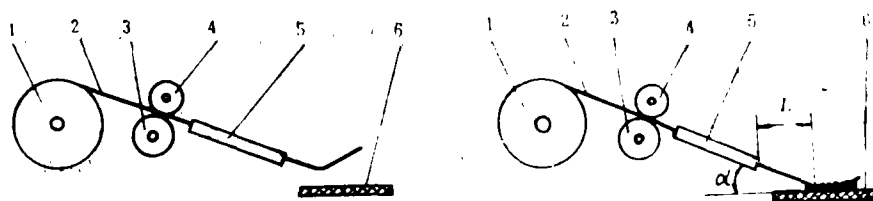


图1 (a) 铝丝单面受热膨胀起超; (b) 铝丝整段溶解

1. 绕丝盘; 2. 铝丝; 3. 送丝轮 (主动轮); 4. 压紧轮; 5. 导丝管; 6. 蒸发源 (石墨坩埚)

4. 用石墨坩埚作蒸发源时，要求铝丝的纯度为99.99% (对于高频感应石墨坩埚一简称“感应坩埚”，铝丝纯度可用99.9%) 才能更好保证镀膜层质量。因为石墨坩埚相对感应坩埚来说容易产生溅铝现象。而铝丝纯度提高，即杂质减少，溅铝现象相对减少，杂质污染也少，可提高膜层牢度和光亮度。

在有条件时，可采用含2—3%钛的铝合金丝作蒸发材料。因为在蒸发时将同时生成Ti—Al—C的三元合金附着层起保护石墨坩埚作用，延长坩埚使用寿命。同时，铝钛合金丝强度比纯铝丝高，所以也易送丝。

5. 导丝管堵丝是镀膜中的常见问题。其主要原因有三方面：第一，在保持L一定距离时，假如坩埚温度过高，则铝丝在导丝管管口处就熔化。当温度恢复正常，则管口处的熔铝被凝固，造成导丝管堵丝。克服的方法是：导丝管口不能离坩埚太近，同时避免坩埚温度过高。第二，在蒸镀过程中，导丝管处也有部分铝蒸气分子碰上而被镀，只是导丝管在蒸发源的上后方，受铝的铝量减少，但导丝管长时间受镀，也易被蒸镀的铝分子堆积过多而封住口部，造成堵丝。从实践知：坩埚上蒸发出的铝蒸气分子到达各被镀点的数量大小一般来说有两个规律：一是：从垂直方向转向水平方向的角度增大而减少。二是：与蒸发源的距离平方成反比 (见图2)。为了避免堵丝，则导丝管与坩埚要保持一定距离和角度。一般 $L=15-25mm$;

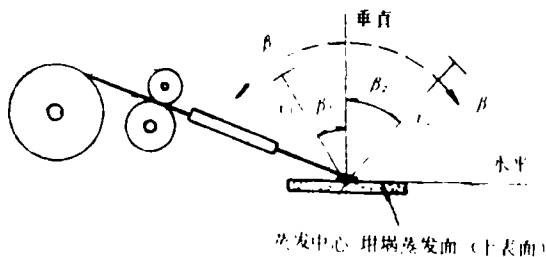


图2 铝蒸气分子的蒸镀规律

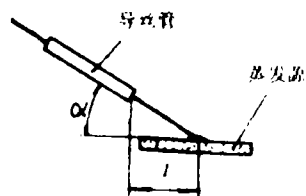


图3 导丝管与蒸发源的相对位置

$20^\circ < \alpha < 45^\circ$ 。且 α 大时，L也大些 (见图3)。第三，铝丝的保管应良好，不能有弯折现象 (见图4)。因为铝丝弯折后，未经拉直就绕到绕丝盘上去使用时，弯折到达导丝管进口处就受阻。受阻铝丝进不了导丝管就滞留在外 (图5)。这也是堵丝故障原因之一。

四、对基材的要求

1. 对纸的要求

真空镀铝纸有特殊要求。在造纸厂，一是要求原料多数用硬木纤维的，以增加长纤维比例，提高纸的强度。二是纸浆为化学浆，目的使纸不变黄。三是经涂布和研光处理，改善纸的平滑度和纸面对铝分子的吸附力，以提高镀铝纸的光亮度和膜层牢度。并且要求接头少（筒径为 $\phi 400$ — $\phi 600mm$ 的中间接头不超过2—3个； $\phi 1000mm$ 的不超过5个），边缘整齐。我国的真空镀铝纸技术指标按QB—849—83标准。现与日本本州制纸公司标准一起列于表1，供选用参考。

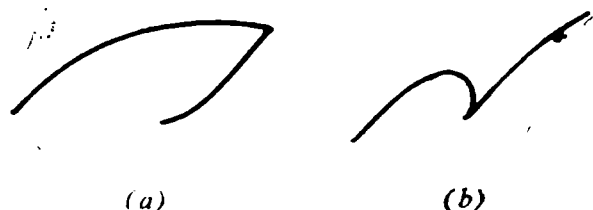


图4 铝丝保管不良，已弯折

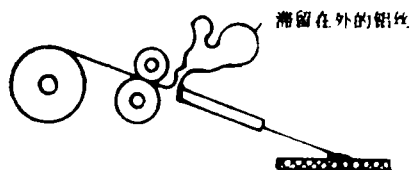


图5 铝丝受阻，滞留在外

表1 真空镀铝用纸技术指标

项 目	计量单位	按我国QB—849—83标准 真空镀铝用纸	日本本州制纸公司 真空镀铝用纸
定 量	g/m^2	60 ± 3	64
厚 度	μm		59 ± 3
白 度	%	>65	>70
平滑度	S	按GB456—79 >150	>500 (厂内控制1500)
透 气 度	S		>2000
Piking	S		>3
吸 油 度	S		>1500
Size	S		>2
不透明度	%		>80
拉伸强度	kg (纵向)		>3 (厂内控制4.2)
延 伸 率	% (纵向)		<4
裂 断 长 度	m	>3000	
耐 折 度	次	>8	
镀铝面光洁度	比值	>8.6	
透 湿 度	$g/m^2 \cdot 24h$	<50	
成 型 度	度	<50	
水 份	%	4.5 ± 1	3.4

纸的厚度规格视产品而定。用于硬壳香烟中的铝薄基材纸为 40 — $50g/m^2$ ，软包装铝薄基材纸为 $70g/m^2$ 左右；商标用纸 $50g/m^2$ 左右；硬卡纸可达 $240g/m^2$ 。

允许用于生产的低基材的含水率：

用于双室式镀膜机含水率可达3%；

用于单室式镀膜机含水率允许1%。

一般纸的含水率为7%左右，所以镀前一般在涂布机上烘干或上道工序中已干燥的即可蒸镀。含水率可用红外线测水装置测量。

涂布纸含水量随着停放时间的增长而增加,且迅速上升。这是因为除纸本身吸水外,涂层物也吸水。所以涂布纸不宜久放,以当日涂当日镀为好。用双室式镀膜机蒸镀的涂布纸,最长停放时间不宜超过2d为好。

2. 对于塑膜基材的要求

塑膜基材一般有聚乙烯(PE)、双向拉伸聚丙烯(BOPP)、聚酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)等。

厚度为10—100 μm ,卷径一般为 $\phi 400$ — $\phi 1000\text{mm}$,内接头少。塑膜横向和纵向的厚度公差 $\pm 8\%$ 。制造塑膜时,最好加入静电消失剂,使塑膜不带静电。塑膜基材要镀铝的表面需经电晕处理。

五、对操作人员的要求

1. 操作人员应具备高中文化程度,并经过半年以上学习和操作培训。通过学习达到了解真空镀膜的一般原理、技术指标和性能外,主要是掌握设备的用途、操作方法和注意事项。

2. 操作人员要具有高度责任心,必须严格按操作程序操作。因为正确地掌握操作程序是保证系统安全正常运行和保证蒸镀的关键。

3. 操作人员必须熟读真空镀膜机的使用说明书。在操作时,一边对真空操纵柜(有些设备附有操作小车)进行操作,一边要观察真空控制柜及从观察窗中观察镀膜室的蒸镀情况。例如:

(1) 送丝电机电流在1A左右,如超过3A,说明铝丝有缠绕或卡死,必须及时停机排除。

(2) 发现导丝管有堵丝或其它影响质量的问题,也必须停机排除。

(3) 收放辊采用可控硅控制,增大或降低转速时,操作者对卷膜速率调节应缓慢,避免用力过猛造成电压冲击而烧坏晶体管元件或把被镀物拉断或松脱。卷膜部分力求平稳。

4. 操作人员要有判断真空镀膜机在工作状态中最容易出现的下列故障及排除方法的能力:

(1) 在动态高温条件下,各种油类的粘度变小,油膜变薄、密封部位就有可能有漏气漏油产生,因而要定期对各转动密封部位加足润滑油(通常用3#高真空油脂)。

(2) 注意观察各种发热件的温度变化。例如,水冷电极的排水量是否够;排水温度是否过高;各种高压引线柱的发热量是否能熔化或老化真空密封圈。

并经常注意断水装置的可靠性,严禁在断水状态下开机。

(3) 具有判别工作状态中的真空度下降和设备漏气的的能力。在各种材料放气厉害时,导致真空度下降,则必须采取措施解决。如铝材预熔放气,则可预熔几次;属基材放气,则再一次烘烤处理;属镀膜室中各零部件放气,则预先对零部件作清洗、烘烤。

对于真空设备漏气时,一般先采用静态升压法,确定总漏率是否在允许的范围内。如超过允许范围,则由检漏人员根据需要,选用简单经济的检漏手段确定漏气位置,并使设备尽快排除故障,恢复正常运转。

六、其它要求

1. 经常保持真空室清洁。蒸镀时不仅基材被镀,铝分子也可镀到真空室内壁或其它辊筒

体上面；另外，在试验送丝是否正常时剪下的铝丝断头，等等。如不清除将越积越多，必须用刷子刷去杂物和浮状物，并且每周清洗一次。金属件可用丙酮清洗擦拭，采用兰州近代物理研究所研制的TX—1型真空除油除锈剂，效果更好。对于真空橡胶件，可用15—20%的NaOH溶液清洗。在擦拭清洗后的橡胶件时，不能用棉纱，最好用绸布。

2. 设备放气厉害时，也需要作清洗和烘干处理。

3. 在国外，冷却辊的循环介质不用水，而用乙二醇，将冷却辊的温度控制在 -20°C — $+60^{\circ}\text{C}$ 之间。在蒸镀时，冷却辊表面温度为 -5°C ，暴露大气时为 $+50^{\circ}\text{C}$ （为防止在冷却辊表面结水蒸汽）。冷却辊温度高，膜层牢度差。

七、对真空镀铝薄膜的质量要求

根据薄膜用途不同，质量上有不同要求。一般材料有如下指标：

1. 经过镀铝卷绕后，薄膜边缘不齐度不大于 $\pm 10\text{mm}$ 。
2. 真空镀膜的厚度均匀性应达到 $2.5\Omega/\square < \pm 0.3\Omega/\square$ （铝膜纵向厚度用纵向电阻测定仪；横向厚度用装在卷绕室处的日光灯透射照明，在观察窗处观察，误差可达 $\pm 10\%$ ）。
3. 划伤检查。在距离薄膜为 500mm 处，用日光灯检查，无可见伤痕。
4. 针孔检查。要求在 1cm^2 内针孔少于1个。
5. 附着牢度要求。

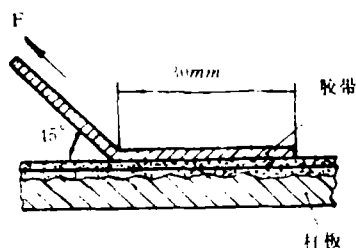


图6 附着牢度测试方法

用宽 25mm 的胶带纸，按图6所示方法贴于被测表面，粘贴长度为 30mm ，然后向与被测表面成 45° 角的方向迅速掀起，检查胶带上是否有铝膜被粘下（要求在同一位置反复做三次，每次试验均应更换胶带）。

6. 耐磨试验。在质量 100g 的砝码外包裹6层漂白布，把砝码的底平面放在被测表面上，以大约 1m/s 的速度来回匀速摩擦200次，观察表面是否露底。

7. 防汗试验。将试件的边缘全部用油封闭，在 25°C 的室温下，用表2配方溶液浸24h，不得有铝膜脱落。

表2 防汗试验液配方

物 质	质 量 (g)
氯化钠	10
磷酸氢二钠	1
乳 酸	1
甲 醛	1
水	1000