



(21)申请号 201810506984.9

(22)申请日 2018.05.24

(71)申请人 香港城市大学

地址 中国香港九龙

(72)发明人 李国恩 周志烽

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 沈金辉 刘鑫

(51)Int.Cl.

G23C 14/06(2006.01)

G23C 14/16(2006.01)

G23C 14/35(2006.01)

G23C 14/58(2006.01)

G23C 14/54(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

一种防粘材料

(57)摘要

本说明书提供了一种防粘材料。该防粘材料包括至少一种硬质相材料和至少一种软质相金属；所述软质相金属的原子百分含量为10%以上；所述防粘材料由物理气相沉积方法制得。该防粘材料具有较强的抗粘性。由该防粘材料制得的硬质防粘涂层具有较低的总表面能，和较低的摩擦系数，能够有效解决环氧模塑化合物(EMC—Epoxy Molding Compound)等塑料与注塑模具之间的粘着问题。

1. 一种防粘材料,其包括至少一种硬质相材料和至少一种软质相金属;所述软质相金属的原子百分含量为10%以上;

所述软质相金属晶粒嵌入到硬质相材料的晶粒中形成细晶结构。

2. 根据权利要求1所述的防粘材料,其特征在于,所述软质相金属包括Ni。

3. 根据权利要求2所述的防粘材料,其特征在于,所述防粘材料中,Ni的原子百分含量为10%-30%。

4. 根据权利要求1所述的防粘材料,其特征在于,所述硬质相材料至少包括一种过渡金属的氮化物。

5. 根据权利要求4所述的防粘材料,其特征在于,所述硬质相材料至少包括一种含铬氮化物。

6. 根据权利要求4或5所述的防粘材料,其特征在于,所述过渡金属的氮化物包括CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N和TaN中的任意一种。

7. 根据权利要求4所述的防粘材料,其特征在于,所述防粘材料由CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N和Ni混合相组成。

8. 根据权利要求7所述的防粘材料,其特征在于,所述防粘材料中,Ni的原子百分含量为10%-30%。

9. 根据权利要求7所述的防粘材料,其特征在于,所述防粘材料中,Mo的原子百分含量为5%-20%。

10. 根据权利要求1所述的防粘材料,其特征在于,所述防粘材料包含一种以上的过渡金属的氮氧化物。

11. 一种防粘涂层,其包括由权利要求1-10任一项所述的防粘材料制成的硬质防粘涂层,所述硬质防粘涂层的总表面能 $\leq 30\text{mN/m}$ 。

12. 根据权利要求11所述的防粘涂层,其特征在于,所述防粘涂层还包括金属附着层,所述金属附着层和所述硬质防粘涂层之间设置有一层由过渡金属的氮化物组成的中间过渡层。

13. 根据权利要求12所述的防粘涂层,其特征在于,所述金属附着层包括Cr层或Mo层;所述中间过渡层包括CrN层或MoN层。

14. 根据权利要求13所述的防粘涂层,其特征在于,所述防粘涂层包括金属Cr附着层,所述金属Cr附着层表面沉积有一层CrN中间过渡层,所述CrN中间过渡层表面沉积有一层Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层,所述Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层中,Mo的原子百分含量为5%-20%,Ni的原子百分含量为10%-20%;

所述Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的总表面能为 20mN/m - 30mN/m 。

15. 一种防粘结构,其包括权利要求11-14任一项所述的防粘涂层及附着于所述防粘涂层上的基体材料;所述基体材料与所述金属附着层相连接。

16. 权利要求1-10任一项所述防粘材料的制备方法,其包括以下步骤:

将过渡金属靶材和软质相金属靶材置于等离子体增强磁控溅射设备中,该设备带有多个磁控靶,在所述等离子体增强磁控溅射设备中,相邻磁控靶的磁极相反,磁力线相互连接,形成闭合磁场,基板置于高密度等离子体区域,进行等离子体增强磁控溅射,获得防粘材料;

所述过渡金属靶材和软质相金属靶材通过50kHz-100kHz的脉冲电源驱动,溅射功率密度为1-5W/cm²;

所述基板通过250kHz的脉冲直流偏置,基板负偏压为40-120V;

所述基板转速为1-10rpm,基板温度为室温至500℃;

在所述等离子体增强磁控溅射期间,利用线性气体离子源提供反应气体。

17. 根据权利要求16所述的防粘材料的制备方法,其特征在于,所述防粘材料的制备方法还包括在所述等离子体增强磁控溅射期间采用原位光发射光谱仪监测等离子体的步骤。

18. 根据权利要求16所述的防粘材料的制备方法,其特征在于,所述防粘材料的制备方法还包括在所述等离子体增强磁控溅射期间采用等离子体发射监测器监测磁控溅射过程中金属原子发射光谱的步骤;

所述线性气体离子源根据所述等离子体发射监测器的监测结果调节所述反应气体的流通状态。

19. 根据权利要求16所述的防粘材料的制备方法,其特征在于,所述防粘材料的制备方法还包括将所述防粘材料置于空气中进行热处理的步骤;

优选地,所述热处理的温度为200-500℃,热处理时间为1-3小时。

20. 根据权利要求16所述的防粘材料的制备方法,其特征在于,所述反应气体包括N₂和惰性保护气体;

优选地,所述反应气体包括N₂、N₂/Ar或O₂/N₂+Ar中的至少一种。

21. 一种等离子体增强磁控溅射设备,该设备包括溅射系统和真空系统,所述溅射系统采用磁控靶,所述真空系统采用线性气体离子源;

磁力线与各磁控靶相连,形成闭合磁场,基板位于高密度等离子体区域;

采用线性气体离子源提供反应气体,该线性气体离子源能够与所述磁控靶同时工作。

22. 根据权利要求21所述的等离子体增强磁控溅射设备,其特征在于,该设备在靶材表面附近设置有能够监测等离子体激发状态的原位光发射光谱仪。

23. 根据权利要求21所述的等离子体增强磁控溅射设备,其特征在于,该设备还设置有监测磁控溅射过程中金属原子发射谱的等离子体发射监测器,

所述等离子体发射监测器与控制器信号连接,所述控制器控制所述线性气体离子源,调节反应气体的流通状态。

一种防粘材料

技术领域

[0001] 本说明书属于涂层材料领域,涉及一种防粘材料。

背景技术

[0002] 在现代社会,诸如电讯、汽车、消费性电子产品、网络和计算机等终端用户市场的技术变化和发展是需求增加的主要驱动因素。硅器件的未来发展可能需要在性能、质量和可靠性方面更好地提高电子封装。据业内领先的分析师称,半导体器件的年销售额增长率在8-11%的范围内。对于半导体组装和封装设备工业来说,每年的增长率约为13-19%。尽管2008-2009年IC出货量有所下降,但这只是发展过程中的暂时下滑。近年来数量已经开始再次上升。预计2017年的IC增长率为22%。随着封装成为电子组件的关键元件,半导体封装和组装市场将在未来大幅增长。预计到2025年,全球晶片与IC运输和处理市场将达到141.6亿美元。自2000年以来,中国半导体产业进入快速发展时期。目前,半导体设计、芯片制造和封装测试三大工业形成了并行发展的格局。据市场调查,中国有100多家半导体封装企业。据估计,国内半导体设备产业产值可达34亿美元,相当于全球市场的7%。中国的IC封装市场将稳步增长(GAGR-12.7%),预计到2020年将达到46亿美元(约占全球市场的14%)。进一步发展的潜力很大。

[0003] 目前,环氧模塑化合物(EMC)和封装模具之间的粘着和磨损问题是IC封装中的关键问题。在半导体IC模塑封装工艺中,封装材料(环氧模塑化合物,EMC)会固化并粘附到封装工具的表面。重度粘着会导致IC模塑封装失效,从而降低半导体封装件的生产率和可靠性。据报道,在模压操作约500次后,需要四个小时来清洁封装模具的表面。事实上,在许多聚合物模塑工业中,粘模现象占据了故障的很大一部分。此外,由于环氧树脂中存在玻璃纤维填料和氯化物化学添加剂,并且需要在高温(145至200℃)下操作,因此用于半导体封装的环氧树脂会对进料杆、螺杆、喷嘴和封装模具引起严重的腐蚀和侵蚀。目前解决这个问题的常用方法是使用一些脱模剂。常用的脱模剂是溶剂或水溶液(例如聚乙烯醇、硅酮、氟-调聚物和聚二甲基硅氧烷等),一般通过喷涂或漆涂施加在封装模具表面,这是一个费时且代价昂贵的解决方案。另外,大多数的脱模剂不耐高温,在使用过程中会分解,导致注塑件或压塑件的污染或劣化。

[0004] 因此,寻找一种合适的防粘方法,解决注塑成型中的粘模问题是现代模塑工业技术发展的重要课题。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的缺点,本说明书的目的在于提供一种防粘材料,该防粘材料具有较强的抗粘性。

[0006] 本说明书的另一目的在于提供一种防粘涂层,该防粘涂层具有较低的总表面能,和较低的摩擦系数,能够有效解决环氧模塑化合物与注塑模具之间的粘着问题。

[0007] 本说明书的再一目的在于提供一种防粘结构,该防粘结构主要用于现代注塑成型

工艺中,能够有效防止注入聚合物与注塑模具之间产生粘着,提高注塑模具的连续使用时间。

[0008] 本说明书的又一目的在于提供一种防粘材料的制备方法,该方法工艺简单,环境友好,能够根据需要灵活控制防粘材料中各元素的比例。

[0009] 本说明书的再一目的在于提供一种等离子体增强磁控溅射设备,该设备能够将上述防粘材料、防粘涂层和防粘结构进行工业化稳定生产。

[0010] 为了实现上述目的,本说明书提供一种防粘材料,其包括至少一种硬质相材料和至少一种软质相金属;所述软质相金属的原子百分含量为10%以上;所述软质相金属晶粒嵌入到硬质相材料的晶粒中形成细晶结构(fine-grained structure),该细晶结构为软质相金属晶粒嵌入到硬质相材料的晶粒中形成的致密细晶粒结构。该防粘材料由物理气相沉积方法制得。

[0011] 硬铬(也被称为工业铬或工程铬,是一种在金属物体上电镀铬(Cr)的薄层,以提供装饰性、耐腐蚀性、易于清洁和/或增加表面硬度和耐久性等的技术)、TiN、TiB₂、TiAlN、TiSiN、AlN、DLC、TiNiN、CrAlN等其它PVD涂层以及CrAlNiN等,由于具有较高的总表面能(总表面能大于30mN/m)和较小的水接触角(60度-80度,最大不会超过100度),因此非常容易与热塑性塑料和环氧模塑化合物(EMC)产生粘连,本说明书通过物理气相沉积(PVD)方法在硬质相材料中添加软质相金属可以使软质相金属晶粒嵌入到硬质相材料的晶粒中,消除常规PVD硬质相材料中的柱状晶结构及由于大颗粒导致的多孔微结构,从而形成具有低表面能和致密细晶粒结构的惰性表面材料,达到防止与聚合物材料产生粘着的效果。该防粘材料的总表面能可以降低到20mN/m以下,水接触角可以达到110度-120度,选择合适的硬质相材料和软质相金属,通过合适的PVD方法(比如利用本说明书的等离子体增强磁控溅射设备),甚至可以得到表面极性只有0.1-0.2mN/m的防粘材料,具有类似于聚四氟乙烯(PTFE)的不粘性能。此外,在硬质相材料中添加软质相金属也提高了防粘材料的内聚力和断裂韧性,使由该防粘材料制得的防粘涂层在压痕和划痕试验中不会出现开裂或剥落。通过调节软质相金属的原子百分含量,可以提高防粘材料的硬度和韧性。

[0012] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述软质相金属包括Ni。更优选地,所述防粘材料中,Ni的原子百分含量为10%-30%。采用金属Ni作为防粘材料的软质相金属,可以使防粘材料同时获得抗氧化性和耐腐蚀性,控制软质相金属Ni的添加量,还可以提高防粘材料的断裂韧性和耐磨性,一般软质金属Ni的添加量为5-20at%,当添加量达到10at%以上时,防粘材料具有较低的表面能、优异的机械和耐摩擦性能,必要时,可以提高软质金属Ni的添加量至30at%左右。

[0013] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述硬质相材料至少包括一种过渡金属的氮化物。更优选地,所述硬质相材料包括三元PVD硬质相材料。再优选地,所述硬质相材料至少包括一种含铬氮化物。本说明书所述的二元、三元材料是指材料中含有两种元素、三种元素。

[0014] 再优选地,所述过渡金属的氮化物包括CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N和TaN中的任意一种。

[0015] 过渡金属的氮化物例如CrN和MoN具有较高的硬度和低溶解度,已经用作增加材料的表面硬度和耐磨性,选择如CrN和MoN等的过渡金属的氮化物作为硬质相材料,可以使防粘材料在防粘的同时还具有较高的硬度和耐磨性。

[0016] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘材料由CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N和Ni混合相组成。优选地,所述防粘材料中,Ni的原子百分含量为10%-30%。优选地,Mo的原子百分含量为5%-20%。

[0017] CrN、Cr₂N和MoN、Mo₂N通过适当组合可以具有优异的性能,其中,Cr和Mo都属于VIB族过渡金属,CrN的硬度约为18GPa,而MoN涂层在有色合金中具有较高的硬度和低溶解度,并且展现出与钢板材料的良好粘着性。钼(Mo)增加了对整体腐蚀(特别是酸性条件下)和局部腐蚀(即点蚀和缝隙腐蚀等)的抵抗力。在CrN中添加Mo可以提高CrN硬质材料的硬度和热稳定性。三元Cr-Mo-N涂层表现出致密的表面结构。而且Mo与氧反应可形成低摩擦化合物,即MoO₃,其可通过滑动磨损期间的摩擦化学反应而形成,从而提供润滑行为,特别是在高温下,可以在没有润滑剂的情况下起到润滑效果。将CrN、Cr₂N和MoN、Mo₂N通过适当组合,得到的Cr-Mo-N涂层的硬度值可以到达35GPa左右,展现出良好的硬度,摩擦过程中由于MoO₃润滑相的形成可以降低摩擦系数,因此Cr-Mo-N材料还具有良好的耐摩擦性能。本说明书通过在Cr-Mo-N材料中共溅射掺入Ni获得的Cr-Mo-Ni-N材料,不仅能够保持良好的硬度和耐磨性,还具备良好的抗氧化性和耐腐蚀性,最重要的是,共溅射制得的Cr-Mo-Ni-N材料是一种具有致密细晶粒结构的惰性材料,并且其总表面能可低于20mN/m,甚至能够达到0.1-0.2mN/m的表面极性,具有类似于PTFE的不粘性能。因此,该防粘材料,尤其是Cr-Mo-Ni-N材料有望于模塑应用中作为防粘涂层。

[0018] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘材料包含一种以上的过渡金属的氮氧化物。该过渡金属的氮氧化物可以通过在O₂/N₂+Ar混合气中共溅射而形成,或者,将制得的含有过渡金属的氮化物的防粘材料在空气中进行热处理而形成。包括一种以上的过渡金属的氮氧化物的防粘材料具有更好的热稳定性和抗氧化性,尤其,上述Cr-Mo-Ni-N防粘材料在空气中的热稳定性高达500℃。

[0019] 本说明书还提供一种防粘涂层,其包括由上述防粘材料制成的硬质防粘涂层,所述硬质防粘涂层的总表面能 $\leq 30\text{mN/m}$ 。优选地,所述硬质防粘涂层的总表面能为20-30mN/m。更优选地,所述硬质防粘涂层的水接触角可以达到110度-120度。一般的硬质相和软质相材料,如金属,是亲水的,接触角比较小,其表面有很多未饱和的悬挂键。该硬质防粘涂层有低于常见硬质涂层(例如TiN和TiAlN等)的表面能及致密的细晶粒结构,能够达到防止与聚合物材料产生粘着的效果。该硬质防粘涂层表面能低,水接触角就大,总表面能分为分散和极性两部分,惰性表面减少了悬挂键,与水分子难以形成氢键。此外,由于该涂层采用了硬质相材料和软质相金属形成的复合结构,因此该涂层还具有较高的硬度值。高硬度有利于抵抗磨损,通过软质相金属的优化,硬质防粘涂层内部具有较低应力,韧性提高,继而使得该硬质防粘涂层在具备高硬度(一般可以达到30GPa-35GPa)的同时,还兼具有低压应力(一般可以小于2GPa)的特点。

[0020] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘涂层还包括与基材连接的金属附着层,所述金属附着层和所述硬质防粘涂层之间设置有一层由过渡金属的氮化物组成的中间过渡层。

[0021] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述金属附着层包括Cr层或Mo层;所述中间过渡层包括CrN层或MoN层。

[0022] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘涂层包括金属Cr附着层,所述金属

Cr附着层表面沉积有一层CrN中间过渡层,所述CrN中间过渡层表面沉积有一层Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层,所述Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层中,Mo的原子百分含量为5%-20%,Ni的原子百分含量为10%-20%;所述Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的总表面能为20mN/m-30mN/m。用WC-6wt%Co圆球(直径6mm)作摩擦的配对材料,在球盘式摩擦磨损试验机(载荷在5-20N之间)上,测得Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的稳态摩擦系数在0.3-0.4之间,磨损率为 $0.3-2 \times 10^{-16} \text{m}^3/\text{Nm}$,而同等测试条件下,二元CrN涂层的磨损率为约 $0.6 \times 10^{-16} \text{m}^3/\text{Nm}$,这意味通过添加软质相金属Ni,Cr-Mo-Ni-N涂层的耐磨性不会明显降低。而通过适当调整Ni含量(5-20at.%),由于微观结构的改变,Cr-Mo-Ni-N的磨损率可进一步降低至 $3 \times 10^{-17} \text{m}^3/\text{Nm}$ 。且在相同的试验条件下,电镀Cr涂层的磨损率为 $4 \times 10^{-16} \text{m}^3/\text{Nm}$,这表明相比于常规电镀硬铬,Cr-Mo-Ni-N涂层的耐磨性可以提高一个数量级。

[0023] 本说明书还提供一种防粘结构,其包括本说明书的防粘涂层及附着于防粘涂层上的基体材料,所述基体材料与所述金属附着层相连接。所述基体材料包括但不限于钢材等用于制造模具的材料。该防粘结构在现代塑料模塑应用尤其是在半导体IC模塑封装工艺中,能够有效防止封装材料(环氧模塑化合物,EMC)固化并粘附到封装工具的表面。

[0024] 本说明书还提供一种防粘材料的制备方法,用以制备上述防粘材料、防粘涂层和防粘结构,其包括以下步骤:

[0025] 将过渡金属靶材和软质相金属靶材置于等离子体增强磁控溅射设备中,该设备带有多个磁控靶,在所述等离子体增强磁控溅射设备中,相邻磁控靶的磁极相反,磁力线相互连接,形成闭合磁场,基板置于高密度等离子体区域,进行等离子体增强磁控溅射,获得防粘材料;

[0026] 所述过渡金属靶材和软质相金属靶材通过50kHz-100kHz的脉冲电源驱动,溅射功率密度为1-5W/cm²;

[0027] 所述基板通过250kHz的脉冲直流偏置,基板负偏压为40-120V;

[0028] 所述基板转速为1-10rpm,基板温度为室温至500℃;

[0029] 在所述等离子体增强磁控溅射期间,利用线性气体离子源提供反应气体。

[0030] 通过优化设计,相邻磁控靶之间的磁力线相互连接,可以确保基板处于高密度等离子体区域。闭合的磁场耦合导致高离化率和偏压电流密度。所有涂层在多靶无遮挡状态下,在Ar和N₂混合气体中共溅射沉积。在等离子体增强磁控溅射期间,利用线性气体离子源提供离化反应气体,使离子源在沉积期间与磁控靶同时操作。借助该线性气体离子源,可以增强气体电离,使磁控靶的辉光放电增强,最小工作气压可降至低于0.1Pa。在这种情况下,溅射原子的相互碰撞大为减少,快速中性原子开始在膜生长过程中发挥重要作用。而且,还可改善基板上的入射离子与原子之比。在反应溅射工艺中,来自离子源的电离气体在形成复合涂层如氮化物 and/或氧化物时提供更好的化学反应性。比如对生长过程的膜进行足够的离子轰击,可以阻止柱状晶的生长,形成致密的细晶结构。在沉积之前,金属离子蚀刻可以改善界面混合和强度。这些优点有利于在沉积过程中形成致密的结构。另外离子源也可用于涂覆之前的等离子体清洁/蚀刻,或用于表面前/后处理如氮化或氧化。值得一提的是,这种新型的沉积系统设计可以扩大到生产。

[0031] 在本说明书的一实施方式中,靶材是由频率为50kHz-100kHz的脉冲电源驱动的,而基板支架则通过频率250kHz的脉冲直流偏置。系统地调节如基板旋转速度(1-10pm)、基

板负偏压(40-120V)、溅射功率密度($1-5\text{W}/\text{cm}^2$)和基板温度(室温至 500°C)等加工参数,可以控制涂层结构、组成和性质。由于溅射技术的通用性高,可以很容易地控制涂层的化学组成,由此可以形成由不同相组成的新的涂层结构。

[0032] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述过渡金属靶材包括Cr靶材、Mo靶材和Ni靶材,用于制备Cr-Mo-Ni-N体系的防粘材料、防粘涂层和防粘结构。通常,防粘涂层的沉积过程包括三个主要步骤:等离子体清洗,金属附着层,以及过渡金属的氮化物和软质相金属复合层的沉积。第一阶段采用对基板的离子刻蚀,可去除基板表面上的污染物和氧化物层,从而确保涂层与基板之间具有优异的附着力。第二阶段,采用等离子体磁控溅射制备约 $0.2\mu\text{m}$ 厚的金属Cr附着层,此阶段还可以制备二元氮化物(CrN) (约 $0.3\mu\text{m}$)用于中间过渡层,提高承载能力,第三阶段,采用等离子体磁控共溅射沉积Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层作为顶层,此阶段还可以通入一定量 O_2 气形成Cr-Mo-Ni-O-N体系,以提高防粘涂层的热稳定性和抗氧化性。防粘涂层的总厚度可以为 $2-3\mu\text{m}$,具体的膜厚取决于应用,并可以通过溅射功率和沉积时间来控制膜厚度。

[0033] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘材料的制备方法还包括在所述等离子体增强磁控溅射期间采用原位光发射光谱仪(OES)监测等离子体激发气体的步骤。通过原位光发射光谱仪(OES)监测等离子体中的激发态,可以在复杂的清洗和沉积过程中更容易地追踪和控制每个步骤。尤其是当反应性气体(如 N_2 或 O_2)进入反应室后的自动控制是反应溅射工艺中的重要问题之一,采用原位光发射光谱仪(OES)可以实时监测反应时反应气体的等离子激发状态,进而调整反应气体的进气状态,实现磁控反应溅射工艺的自动控制。

[0034] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘材料的制备方法还包括在所述等离子体增强磁控溅射期间采用等离子体发射监测器监测磁控溅射过程中金属原子发射光谱的步骤;所述线性气体离子源根据所述等离子体发射监测器的监测结果调节所述反应气体的流通状态。

[0035] 虽然反应溅射在概念上是简单的,但实际上是一个非常复杂的非线性过程,涉及许多相互依赖的参数,需要解决一系列的问题,如迟滞效应和反应气体压力的不稳定以及靶面中毒等。为了使沉积过程稳定,必须使磁控靶的阴极表面完全或部分地金属化,同时在基板处保持足够高的反应性气体压力以形成期望的化合物涂层。然而这并不容易达到,因为如果反应气体的流量增加,则反应气体与金属靶之间的反应变得不可避免(即所谓的靶中毒)。这会导致以金属和中毒靶之间无法控制的转变(或不稳定)为标志的滞后行为。因此,在溅射沉积过程中不可能固定反应气体的流量并长时间将该过程保持在稳定的水平。在这种情况下,使用等离子体发射监测(PEM)的方法来控制反应溅射工艺,该PEM方法通过观察等离子体中溅射的金属原子的发射光谱作为代表目标中毒的信号,或真空室内反应气体的分压,从而动态控制反应气体的流入量,来实现对反应溅射工艺的控制。具体方法为等离子体发射监测器将其所获得的光信号通过光电倍增器转换为电信号,并将电信号施加至连接到压电控制阀(具有非常快的响应速度)的控制器上。控制器将输入信号与期望的设定值进行比较,并向压电控制阀门发出适当的命令,以动态控制反应气体流入溅射反应系统,直到设定值和输入信号的幅度相等。总之,在这种闭环控制过程中,通过用等离子体发射监测方法使反应溅射过程稳定进行是可行的。防粘材料中过渡金属和软质相金属的相对含量

可以通过施加在每个金属靶材上的溅射功率来控制,而氮含量通过如上所述的具有反馈控制的等离子体发射监测 (PEM) 方法来控制。因此,涂层成份在膜厚度方向上是恒定的。

[0036] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述防粘材料的制备方法还包括将所述防粘材料置于空气中进行热处理的步骤;优选地,所述热处理的温度为200-500℃,热处理时间为1-3小时。

[0037] 在本说明书的一实施方式中,优选地,所述反应气体包括 N_2 和惰性工作气体;更优选地,所述反应气体还包括 O_2 ;进一步优选地,所述反应气体包括 N_2 、 N_2/Ar 或 O_2/N_2+Ar 中的至少一种。

[0038] 本说明书还提供一种等离子体增强磁控溅射设备,该等离子体增强磁控溅射设备用于制备上述防粘材料、防粘涂层或者防粘结构,该设备采用溅射靶和线性气体离子源;

[0039] 磁力线与各磁控靶相连,形成闭合磁场,基板位于高密度等离子体区域;

[0040] 采用线性气体离子源提供反应气体,该线性气体离子源能够与所述磁控靶同时工作。

[0041] 现有的PVD技术如磁控溅射和电弧蒸发仍然受到沉积涂层的多孔微结构的影响,原因在于前者的电离率较低,在绝缘材料表面沉积中存在电荷积累问题,而在后一种情况下有大颗粒产生(其可以引起粗糙表面和结构缺陷)。此外,溅射技术的另一个局限是不能以较高速率沉积高度绝缘的致密无缺陷涂层,例如氧化物。特别是在直流反应磁控溅射的情况下,一些限制已成为提高生产率和产品质量的主要障碍,例如滞后效应和反应气体压力的不稳定性,磁控靶阴极的不同中毒程度,以及用于控制过程的方法等。尽管闭合磁场非平衡磁控溅射离子镀(CFUMSIP)技术可以在一定程度上提高各种涂层的质量,也在许多方面取得了成功,但仍存在许多与如 Si_3N_4 、 AlN 、 BN 和 Al_2O_3 等高度绝缘材料反应溅射有关的问题。在这种情况下,必须克服一些障碍,诸如等离子体阻抗的滞后行为、电弧诱导的涂层缺陷以及由于介电层覆盖导致的阳极消失等,以确保高速和稳定的沉积过程。此外,该CFUMSIP方法在独立控制入射到基板上的粒子的通量和能量方面具有固有的限制。经研究发现,使用CFUMSIP设备在大型、复杂的部件上生产完全致密、均匀和高度附着的涂层仍然有一些困难。尤其对于涂层的性能要求苛刻的金属切削或模塑应用中,在对基板具有强附着性的同时,还需要对热塑性树脂和热固性树脂具有较低的粘附性。在这种情况下,本说明书专注于利用单质靶材的脉冲磁控溅射(PMS)原理的新型大面积涂覆技术的开发。本说明书研制的等离子体增强磁控溅射设备,利用气体离子源增强磁控溅射(GIMS)技术构建反应离子镀,磁力线连接在各磁控靶之间,形成闭合磁场,磁控靶由中频电源驱动,等离子体密度在沉积过程中被气体离子源显著增强,从而在整个反应离子镀过程中实现长时间的稳定性、重复性和一致性。此外,通过从单质靶溅射,可以更容易地制备具有精确组成的多组分或多层涂层。通过这种新型的磁控靶和离子源,可以获得高质量的氮化物或氧化物涂层。因此,涂层可以延伸到氮氧化物体系中。此外,该等离子体增强磁控溅射设备允许在低工作气体压力下产生高等离子体密度,因此没有大颗粒生成。另外,溅射工艺也将通过适用于反应性气体环境的无栅极线性离子源来增强。这种离子束工艺可由此增强溅射原子和气体的反应性。离子密度的增加和气相中高能离子的存在,可以生成新的活性基团和等离子体物质,促进了过渡金属的氮化物在气相中和基体表面上的反应。因此,磁控溅射源与同时操作的线性气体离子源的组合可实现高度可控的涂覆工艺,这适合生产具有良好附着力的高质量

涂层,满足各种工业应用。该等离子体增强磁控溅射设备还具备快速反馈系统,以自动控制反应气体(如氮气(N₂)或氧气(O₂))进入真空室,从而可以独立控制沉积涂层的化学计量。且该等离子体增强磁控溅射设备的沉积条件可以提供足够的激活能量,如激发、分解、离子化、能量离子轰击和较高的基板温度等,从而增加涂层的致密度,并确保复合涂层合成中所需的热力学驱动相分离的发生。

[0042] 在本说明书的一实施方式中,优选地,该设备在靶材表面附近设置有能够监测等离子体激发的原位光发射光谱仪。

[0043] 在本说明书的一实施方式中,优选地,该设备还设置有监测磁控溅射过程中金属原子发射谱的等离子体发射监测器,

[0044] 所述等离子体发射监测器与控制器信号连接,所述控制器控制所述线性气体离子源,调节反应气体的流通状态。

具体实施方式

[0045] 为了对本说明书的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现对本说明书的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本说明书可实施范围的限定。

[0046] 实施例1

[0047] 本实施例提供了一种防粘涂层的制备方法,其包括以下步骤:

[0048] (1) 优化等离子体增强磁控溅射设备中的溅射系统和真空系统:该设备采用多个磁控靶和线性气体离子源,磁力线连接在各磁控靶之间,形成闭合磁场,确保沉积基板处于高密度等离子体区域。闭合的磁场耦合导致高度的电离和偏置电流密度。使用一对Cr靶材以及一个Mo靶材和一个Ni靶材来沉积。各靶材是由频率为50-100kHz的脉冲电源驱动的,而基板支架则通过频率250kHz的脉冲DC偏压。

[0049] (2) 升级和改进溅射系统,采用线性气体离子源(Hall型)提供反应气体Ar和N₂,该线性气体离子源能够与所述磁控靶同时工作,且该线性气体离子源上设置有压电控制阀。所有涂层通过在Ar和N₂气体的混合物中无遮挡溅射沉积,尽可能降低对反应气体和等离子体流相互作用的限制。借助该线性气体离子源,可以获得附加气体电离,强化磁控靶放电,最小工作气压可降至低于0.1Pa。

[0050] (3) 调节基板旋转速度(1-10rpm)、负基板偏压(40-120V)及靶材的溅射功率密度(1-5W/cm²)和基板温度(室温至500℃)等工艺参数,控制涂层结构、涂层化学组成和性质。由于溅射技术的通用性高,可以很容易地控制涂层的化学组成,因此可以形成由不同相组成的新的涂层结构。

[0051] (4) 采用离子刻蚀来去除基板表面上的污染物和氧化物层,从而确保涂层与基板具有优异的附着力;然后采用等离子体磁控溅射制备约0.2μm厚的金属附着层(Cr),此阶段还可以制备二元氮化物过渡层(CrN)(约0.3μm);最后采用等离子体增强磁控共溅射沉积Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层于顶层,此阶段还可以通入一定量O₂形成Cr-Mo-Ni-O-N体系,以提高防粘涂层的热稳定性和抗氧化性。防粘涂层的总厚度可以为2-3μm,具体的膜厚取决于应用,并可以通过溅射功率和沉积时间来控制膜厚度。

[0052] 在步骤(4)中,采用原位光发射光谱仪(OES)监测等离子体激发气体的激发状态,进而动态调整反应气体的进气状态,实现磁控反应溅射工艺的自动控制。

[0053] 同时采用等离子体发射监测 (PEM) 器监测磁控溅射过程中金属原子发射谱;并将其获得的光信号通过光电倍增器转换为电信号,并将电信号施加至连接到压电控制阀 (具有非常快的响应速度) 的控制器上。控制器将输入信号与期望的设定点进行比较,并向压电控制阀门发出适当的命令,以控制反应气体流入溅射反应系统,直到设定点和输入信号的幅度相等。通过施加在每个金属靶材上的溅射功率来控制Cr-Mo-Ni的相对浓度,通过如上所述的具有反馈控制的等离子体发射监测 (PEM) 方法来控制Cr-Mo-Ni-N体系中的含氮量或者Cr-Mo-Ni-O-N体系中的含氮量和含氧量。

[0054] 对本实施例制得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层进行表征和测试:

[0055] 通过不同的分析技术表征本实施例制得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层:例如通过X射线光电子能谱 (XPS) 研究涂层的化学键合状态和组成。通过表面轮廓仪测量涂层厚度。通过原子力显微镜 (AFM) 表征涂层的表面形貌,由此测定表面粗糙度。在微/纳米压痕测试中由加载/卸载曲线测量硬度和弹性模量。摩擦系数和磨损率是通过球盘法 (ball-on-disk) 测定的。通过Rockwell-C压痕 (150kgf) 和划痕试验评价涂层与基板的附着强度。

[0056] 测试结果如下:

[0057] 经测试分析,溅射沉积的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层由Cr₂N、CrN、Mo₂N、MoN和金属Ni混合相组成。在Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层内部不能检测到Ni-N化合物。与CrN二元涂层相比,通过适当添加5-20at. %的Ni,可以提高涂层的断裂韧性和耐磨性。

[0058] 通过横截面透射电子显微镜 (TEM) 研究,在二元CrN涂层中观察到柱状晶结构。与CrN相比,三元Cr-Mo-N涂层的硬度通过CrN晶格中Mo原子的固溶强化而增强。由于Ni含量小于30at. %,所以四元Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层呈现出细晶结构。Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层中柱状颗粒的细长有利于以压缩颗粒的形式进行塑性变形,这与在CrN中具有较低纵横比的柱状颗粒的柱间剪切滑动相反,这种变形机制的变化导致了Cr-Mo-Ni-N涂层相比于二元CrN涂层具有较高的韧性。

[0059] 此外,本实施例还通过不同靶材料的PEMS技术,制备了Ti、Mo、MoN、TiN、TiB₂、TiAlN、TiSiN、AlN、DLC、TiNiN、CrAlN等其它PVD涂层以及CrAlNiN来与Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层进行比较。结果发现热塑性塑料和环氧模塑化合物 (EMC) 对Ti、Mo、MoN、TiN、TiB₂、TiAlN、TiSiN、AlN、DLC、TiNiN、CrAlN等其它PVD涂层以及CrAlNiN涂层表面具有非常高的粘附性。这些涂层的水接触角通常在80-100度的范围内,总表面能大于30mN/m。而金属涂层Ti、Mo以及TiN涂层和DLC涂层对热塑性塑料和环氧模塑化合物 (EMC) 具有非常高的粘性,即使添加软质相金属Ni也不能达到理想的防粘效果。相比之下,添加了Ni的Cr-Mo-N涂层,表现出良好的抗粘性。

[0060] 与硬铬和二元PVD涂层相比,具有适当的Ni添加量 (约10at. %) 的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层显示出优异的机械、摩擦学和表面性质。涂层的疏水性得到了较大的改善,这可能是由于Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层形成了优选的取向和多面的表面结构。所有这些优点都显示了Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层作为扩散屏障的潜在应用。

[0061] 在多次测量后,发现了沉积的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的总表面能在大多数情况下在20-30mN/m的范围内,与水的接触角可以达到110-120度。而其它常规硬铬和PVD硬质涂层如TiN、CrN和DLC的表面能均高于30mN/m,并且与水的接触角通常在60-80度的范围内。而当Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层中的Ni含量约为10at. %时,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的表面

能的极性分量降低到接近零(约0.2mN/m),总表面能小于20mN/m,其类似于聚四氟乙烯(PTFE),一种由于 $-CF_3$ 基团的闭合排列而具有最低表面能(18mN/m)的众所周知的不粘材料。然而,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的抗磨损性能和热稳定性要比软质PTFE(硬度<0.1GPa)好得多。聚四氟乙烯中的C-F键在高于270℃的温度下会断裂,其不粘性将会严重劣化。但Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的热稳定性要高很多。尤其是通过在 O_2/N_2+Ar 混合气体中共溅射而形成的Cr-Mo-Ni-O-N硬质防粘涂层,显示出更好的热稳定性和抗氧化性。

[0062] 为了研究Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的热稳定性和抗氧化性,本说明书将Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层样品在空气中于不同温度(200℃-500℃)加热。分析了热处理后涂层的微观结构、组成和性质的变化。在大多数注塑应用中,聚合物的成型温度低于400℃。实验结果表明,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层在空气中的热稳定性高达500℃,因此能满足许多模塑应用的温度要求。尤其,在500℃空气中加热后,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的机械性能(例如附着力,硬度)和摩擦学性质不会下降。而当处理温度低于500℃时,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的表面能和疏水性保持不变。相比于分别在280℃、350℃和450℃明显劣化的PTFE,DLC和TiN,Cr-Mo-Ni-N涂层的热稳定性高很多。

[0063] 且Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层在钢基板上都表现出良好的附着强度,这是涂层应用的前提条件。在150kgf载荷下的Rockwell-C压痕测试中,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层显示出最高的附着力级别(HF1)。划痕试验中的临界载荷高于60N。Ni(软金属)的添加也提高了Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的内聚力和断裂韧性。在压痕处和沿着划痕轨迹周围没有出现裂纹或剥落。

[0064] 一般而言,在操作过程中,高硬度值有利于抵抗磨损。但是过高的硬度容易导致材料变脆,本实施例制得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层是通过优化设计制备出的具有较低内应力的涂层。在兼顾硬度的同时还具有较高的韧性。通过优化沉积条件,获得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的硬度可以达30-35GPa,而涂层中的压缩应力可以小于2GPa。

[0065] 此外,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层还具有理想的摩擦学性能。在干摩擦条件下,用WC-6wt%Co球滑动的往复球盘方法,在不同的循环中测量了Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的摩擦学性能。涂层的磨损量是通过轮廓仪由表面的磨损区域确定。法向施加的载荷在5-20N之间。测试结果表明,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的摩擦系数和磨损率并不随Ni含量的增加而大幅改变。Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的稳态摩擦系数在0.3-0.4之间,磨损率为 $0.3-2 \times 10^{-16} m^3/Nm$ 。相比较而言,二元CrN涂层的磨损率为约 $0.6 \times 10^{-16} m^3/Nm$,这就意味通过添加Ni,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的耐磨性不会明显降低。且通过适当调整Ni含量(5-20at. %),由于微观结构的改变,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的磨损率可进一步降低到 $3 \times 10^{-17} m^3/Nm$ 。而在相同的试验条件下,电镀Cr涂层的磨损率为 $4 \times 10^{-16} m^3/Nm$,这表明相比于常规电镀硬铬,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的耐磨性可以提高一个数量级。

[0066] 另外,本实施例还使用电化学技术评估Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的耐腐蚀性质。在大气环境下,使用恒电位器在0.5M HCl水溶液中进行腐蚀测试(酸比碱更具腐蚀性,并且酸性条件对于模塑应用而言是相当普遍的)。以500μV/s的扫描速率测量极化曲线,电位扫描范围为-700至300mV。腐蚀电流密度(I_{corr})通过Tafel外推法由电位极化曲线确定。腐蚀电流越低,则意味着耐腐蚀性越高。Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的腐蚀电流密度远远低于M2钢基板的腐蚀电流密度(低四个数量级),这说明Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层十分有利于腐蚀

环境下对基体材料的表面防护。且通过优化涂覆条件可以获得较低的腐蚀电流密度(即较高的耐腐蚀性)。通过光学显微镜和SEM观察显示,在腐蚀测试之后,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层表面上仅有少量微小的腐蚀坑。当Ni含量约为10at%时,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的腐蚀电流密度最低,仅为钢的5/100,000,PVD溅射Cr膜的3/1,000,PVD溅射CrN膜的3/100。这是由于电镀Cr存在多孔性和微裂纹,因此电镀Cr(硬铬)的耐腐蚀性比溅射的Cr差两倍。相比于PVD溅射Cr和CrN,在Cr-Mo-N中添加Ni不仅改善了硬质防粘涂层的韧性,而且提高了耐腐蚀性。这是由于在Cr-Mo-N晶格中引入了Ni形成了细晶粒结构,因此降低了形成晶界腐蚀的趋势。

[0067] 对本实施例Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层与环氧模塑化合物(EMC)的粘附性测试:

[0068] 大多数塑料是含有高分子量的有机聚合物。塑料材料是可模塑的各种合成或半合成有机固体中的任何一种。这些聚合物绝大多数是基于碳原子链或与氧,硫或氮等的链。塑料通常根据其聚合物骨架和侧链的化学结构分类。通常有两种类型的塑料:热塑性塑料和热固性塑料。两者之间的主要区别在于热塑性塑料可以被加热和成型很多次,而热固性塑料只能被加热和成型一次。

[0069] 环氧模塑化合物(EMC)是黑色热固性塑料,用于封装半导体芯片以保护其免受光、热、潮湿、灰尘、物理冲击等。在半导体IC模塑封装工艺中,封装材料(环氧模塑化合物,EMC)固化并粘附到封装工具的表面。重度粘着会导致IC模塑封装失效,从而降低生产率和可靠性。模塑化合物通常是由环氧树脂、酚醛硬化剂、二氧化硅、催化剂、颜料和脱模剂等组成的复合材料。EMC属于热固性材料,其在加热时不能软化。本次实施例检测了Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层与环氧模塑化合物(EMC)的粘附性。

[0070] 虽然在市场上没有可用于测量模具表面的聚合物的粘附力的标准设施,但是为了测定将聚合物从涂覆/未涂覆表面分离所需的力,本说明书自制一种拉拔测试设备,测定将聚合物脱离模具表面所需的力。脱模所需的力可以通过一个力传感器检测,并显示在数字仪表上。对于每个试样,为了获得平均值,记录约5-10个粘附力测量数据。并将脱模所需的最大力作为聚合物粘性的测量(剥离能力)。脱模之后,通过光学显微镜和SEM观察样品,以确定表面上是否留有聚合物残留物。检测结果显示:

[0071] 对于未涂覆的钢板,环氧模塑化合物EMC的剥离力通常在50-80kg的范围内。溅射的纯Cr涂层的剥离力约为30kg,而电镀Cr(硬铬)的剥离力要高得多(>150kg),这意味着硬铬不适用于模塑应用。SEM观察表明,硬铬表面存在更多的缺陷,例如孔隙和微裂纹,这造成了对聚合物更严重的粘附。与未涂覆的钢表面以及其它PVD涂层如Cr、CrN、TiN和DLC相比,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层显示出较佳的剥离性,且当Ni含量约为10at.%时,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层显示出最佳的剥离性。对于粘附性较强的Hitachi模塑化合物CEL-8240HF-16CE,拉拔测试结果表明,其与溅射有Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的模具之间的粘附力可以降低到1-5kg,这与未涂覆的模具表面相比减小了约95%。而对于Hitachi模塑化合物CEL-9240HF-10(NCD),其与溅射有Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的模具之间的剥离力可以降低至0-3kg(降低>95%)。而且脱模后溅射有Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的模具表面并没有太多的环氧模塑化合物EMC残留物。在多次试验后显示,实验结果是可重复的,尤其在高温(500℃)空气中热处理后,仍可以保持Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的优异剥离性能,表明这种新型防粘涂层对于模塑应用是热稳定的。就其综合性能而言,与其它PVD涂层和硬铬相比,本实施例

的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层性能最好,在工业应用上显示出巨大的潜力。

[0072] 此外,本实施例还测试了一些在工业中广泛使用的热塑性材料与Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的粘附性,例如Fortron PPS 4665B6 (Ticona)、Amodel PPA A4122HR-WH117 (Solvay Advanced Polymers)、RTP 899×92241 (RTP)、Ultem树脂1000 (General Electric)。特别是,Fortron PPS 4665B6和Ultem树脂1000对钢和大多数金属表面(包括硬铬)都非常粘性。然而,Ni含量约为10at.%的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层对这些热塑性聚合物也表现出优异的剥离性能。与未涂覆表面相比,剥离力可降低80-90%。因此,本实施例的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层可有效地为热塑性和热固性材料的模塑提供保护性和较低粘性的表面。

[0073] 经过分析,防粘涂层之所以能够降低其它材料粘附到其表面上的能力,除了涂层表面的结构和化学反应性之外,不粘效应主要由表面能控制。通常具有较低表面能的材料倾向于较少地粘附于其他材料。低表面能最突出的效果是易于与其它材料分离,并因此容易被清洁。常见的金属表面的金属原子是缺电子的,金属表面由于配位不饱和而具有大量的极性位点,为了实现最外电子层有八个电子(八电子规则),这些缺电子的原子容易与界面水分子形成氢键,产生亲水性水合结构。因此,常见金属往往是亲水的,所以难以通过金属涂层如Cr获得疏水性表面。本实施例中,通过在Ar/N₂混合气体中的反应溅射合成的具有不同化学组成的Cr-Mo-Ni-N涂层,总表面能可以降低到<20mN/m,且极性分量非常低(0.1-0.2mN/m)。这个特性与PTFE非常相似。涂层中的铬(Cr)与氮原子之间的充分反应,可以实现在最外价电子层中具有八个电子的稳定的化学键合状态(即,全八电子),使得它们具有与惰性气体相同的电子构型。实验结果还表明,具有最佳Ni含量(约10at.%)的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层具有最佳的疏水性和对聚合物的剥离性能。另外,与金属Cr涂层相比,氮化物的形成也大大改善了耐磨性和耐腐蚀性。

[0074] 而由于不同聚合物的复杂性,在熔融温度下聚合物和涂覆表面之间的相互作用将比水(即表面的疏水性/亲水性)复杂得多。除表面能之外,其它因素还可能影响涂层表面对聚合物粘附性。例如,在熔化之后,粘性聚合物材料可以填充涂层表面上的空隙或孔隙,然后通过互锁咬合(即机械粘附)而粘在一起。而且,这些聚合物材料可以在高温下与模具发生表面反应,并且在接触界面处形成化合物(即化学粘附),其具有离子键、共价键或氢键。在一些情况下,聚合物材料可能通过扩散在界面处合并。经反复多次测试,在高温(500℃)空气中热处理后,本实施例的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层仍可以保持与聚合物优异的剥离性能。

[0075] 经分析,本实施例制得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层不仅具有低表面能,而且表面具有致密的细晶粒结构,通过优化沉积条件,所得Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层具有由Cr₂N、CrN、Mo₂N、MoN和Ni混合相组成的致密细晶粒结构,其在高温(500℃)下具有热稳定性。Cr-Mo-N晶粒嵌入Ni基体中,消除了常规PVD硬质涂层中柱状晶结构的形成,结果,熔化的聚合物材料难以与涂覆表面发生反应或渗入其中。可见,Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的低表面能和致密惰性表面对于保护模具是非常重要的。

[0076] 本实施例制得的Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的具有如下性质:Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层呈金属银色,外观与CrN相似,为细晶粒结构,表面没有明显的晶界和针孔,沉积在抛光的Si(100)晶片上的平均表面粗糙度为12nm。该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层对钢基板的附着

强度为HF1,具有较好的内聚力和断裂韧性,韧性优于CrN二元涂层,经压痕和划痕试验后没有任何开裂或碎裂。此外,该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的硬度达到30-35GPa,比模具钢(7GPa)硬约3.5倍,比CrN二元涂层(20-25GPa)硬,弹性模量为270-300GPa,具有很高的耐磨性,具体对WC-6Co球的摩擦系数为0.25-0.35,对WC-6Co球滑动的磨损率为 $3 \times 10^{-17} \text{m}^3/\text{Nm}$,耐磨性比未涂覆的钢提高约40倍。此外,该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层具有良好的抗氧化性,在500℃空气中热处理后机械和摩擦学性质保持不变,而在此温度下,钢会发生严重氧化。另外,与未涂覆的钢相比,该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层具有很高的耐酸耐碱性,可以保护钢基材料免受腐蚀。相比较未涂覆的钢,在酸中的耐腐蚀性可提高20,000倍。最重要的是,该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的总表面能可以达到20mN/m,接近PTFE,与水的接触角达110-120度,而且表面硬度和抗磨损性能远优于软质PTFE($<0.1 \text{GPa}$)。与未涂覆的模具表面相比,将EMC从涂覆表面分离的力可减小约95%,将热塑性材料从涂覆表面分离的力可减小约80-90%。脱模后表面上没有EMC残留物。控制Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层的厚度为2-3 μm ,一般不会改变模具的精度。此外,该Cr-Mo-Ni-N硬质防粘涂层还可以应用到无润滑成形或切削工艺。另外,因为没有使用液体润滑剂,所以对环境保护是有益的。

[0077] 本实施例还提供由上述防粘涂层与基体材料形成的防粘结构,该结构应用于塑料模塑中,能够保护注塑模具,免受塑料中的磨料添加剂的影响。模具寿命因此可能增加五倍以上。

[0078] 本实施例还提供制备上述防粘涂层所用的防粘材料和制备防粘涂层的等离子体增强磁控溅射设备,其包括溅射系统和真空系统。溅射系统中,磁力线连接在多个磁控靶之间,形成闭合磁场,基板位于高密度等离子体区域;且溅射系统采用线性气体离子源提供反应气体,该线性气体离子源能够与磁控靶同时工作,且该线性气体离子源上设置有压电控制阀。真空系统中,在靶材表面附近设置有能够监测等离子体激发气体的原位光发射光谱仪。该原位光发射光谱仪(OES)监测等离子体激发气体的激发状态,进而调整反应气体的进气状态,实现磁控反应溅射工艺的自动控制。真空系统还设置有监测磁控溅射过程中金属原子发射谱的等离子体发射监测器,该等离子体发射监测(PEM)器监测磁控溅射过程中金属原子发射谱;并将其获得的光信号通过光电倍增器转换为电信号,并将电信号施加至连接到压电控制阀(具有非常快的响应速度)的控制器上。控制器将输入信号与期望的设定点进行比较,并向压电控制阀门发出适当的命令,以控制反应气体流入溅射反应真空系统,直到设定点和输入信号的幅度相等。

[0079] 与常规的阴极电弧技术或英国Teer Coatings Ltd的CFUMSIP技术不同,该等离子体增强磁控溅射设备可以更可靠和经济地合成防粘PVD涂层,克服这些现有技术的固有缺陷,满足现代工业的要求。与该等离子体增强磁控溅射设备相比,电弧蒸发主要是由于大颗粒的生成和污染(其可以引起粗糙表面和结构缺陷),而常规的磁控溅射在辉光放电中具有相对较低的电离率,并且在绝缘材料的沉积中存在问题。在该等离子体增强磁控溅射设备中,利用气体离子源增强磁控溅射(GIMS)技术构建反应离子镀的涂层体系。几个磁控靶源由中频电源驱动,等离子体密度在沉积过程中被气体离子源显著增强,从而在整个反应离子镀过程中,实现长时间的稳定性、重复性和一致性。此外,通过从多个单质靶进行共溅射,可以更容易地制备具有精确组成的多组分或多层涂层。通过这种新型的磁控靶和离子源的结合,可以获得高质量的氮化物涂层。因此,溅射获得的涂层可以延伸到氮氧化物或氧化物

体系。此外,该等离子体增强磁控溅射设备还具备快速反馈的能力,能自动控制反应气体(如氮气(N₂)或氧气(O₂))进入真空室,从而可以控制沉积涂层的化学计量。

[0080] 本说明书提供的防粘材料、防粘涂层、防粘结构及制备上述防粘材料、防粘涂层、防粘结构的等离子体增强磁控溅射设备,能够制备适用于塑料模塑应用的高性能防粘涂层。提供的防粘涂层可以减少塑料在其上的粘附,并提供耐磨性和耐腐蚀性,其潜在应用可以扩大到更广泛的范围,包括IC封装和塑料注射成型,满足当前更严格的加工和制造要求。

[0081] 综上所述,本说明书提供了一种能够作为硬铬替代物的新型防粘材料,以及利用物理气相沉积(PVD)方法由该防粘材料制得的防粘涂层。该防粘涂层具有优异的机械、摩擦学、化学和防粘特性。尤其是通过多靶结构共溅射制备的Cr-Mo-Ni-N多组分硬质防粘涂层。在制备过程中,通过对等离子体增强磁控溅射设备中的磁场的特殊设计和气体离子源的使用,大大提高了溅射过程中的等离子体密度。该等离子体增强磁控溅射设备能够控制防粘涂层中各化学元素的比例,并通过优化组合,可获得具有优异性能(例如高硬度、良好的耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性)的涂层,其综合性能远好于其它常规PVD硬质涂层(例如TiN、CrN和DLC等)和电镀硬铬。可以预见,在塑料模塑工业等相关领域,该防粘涂层的应用将会带来巨大的经济和社会效益。