

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 200336018

UDC \_\_\_\_\_

廈門大學

硕士学位论文

复合异型构件的制备及其性能表征  
Fabrication and Characterization of  
Composite Specialized Membranes

龚朝阳

指导教师姓名: 张颖 教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2006年5月

论文答辩时间: 2006年5月

学位授予日期: 2006年6月

答辩委员会主席: 罗学涛教授

评阅人: 罗学涛、董炎明教授

2006年5月

# Fabrication and Characterization of Composite Specialized Membranes



A Thesis Presented for the Degree of  
Master of Science at Xiamen University

Submitted by

**GONG CHAOYANG**

Supervised by

**ZHANG YING**

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen , 361005

May , 2006

# 厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

2006年5月20日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（），在            年解密后适用本授权书。

2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期：2006年5月20日

导师签名：

日期：2006年5月20日

中文摘要	I
英文摘要	II
<b>第一章 引言</b>	<b>1</b>
1.1 聚全氟代乙丙稀薄膜简介	1
1.2 复合薄膜	2
1.2.1 概述	2
1.2.2 复合薄膜的制备与表征	4
1.2.3 复合薄膜的研究进展	14
1.3 研究方法	18
1.3.1 DMTA	18
1.3.2 FTIR	18
1.3.3 正压漏孔校准技术	19
1.3.4 离子色谱法	21
1.4 论文的研究意义与研究内容	24
<b>第二章 试验材料、方法与装置</b>	<b>25</b>
2.1 试验材料	26
2.1.1 平板 F46 薄膜	26
2.1.2 化学试剂	26
2.1.3 磁控溅射用金属靶	27
2.2 试验方法、步骤与装置	27
2.2.1 复合薄膜的制备	27
2.2.2 复合薄膜的表征	29
2.2.3 异型构件复合薄膜的性能测试	32
<b>第三章 实验结果</b>	<b>36</b>
3.1 复合薄膜的制备	36

3.1.1	平板 F46 薄膜	36
3.1.2	金属膜层	41
3.1.3	平板复合薄膜的制备	43
3.1.4	异型构件复合薄膜的制备	52
3.1.5	小结	54
<b>3.2</b>	<b>复合薄膜的表征</b>	<b>54</b>
3.2.1	结构表征	54
3.2.2	性能表征	60
3.2.3	小结	66
<b>3.3</b>	<b>本章小结</b>	<b>67</b>
<b>第四章</b>	<b>结果讨论</b>	<b>68</b>
<b>4.1</b>	<b>F46 薄膜表面金属膜层的生长机制</b>	<b>68</b>
4.1.1	金属薄膜的生长模式	68
4.1.2	金属薄膜的生长过程	70
4.1.3	溅射参数的影响	72
<b>4.2</b>	<b>复合薄膜的防渗透机理</b>	<b>74</b>
<b>第五章</b>	<b>结论</b>	<b>78</b>
	<b>参考文献</b>	<b>80</b>
	<b>发表论文与研究成果</b>	<b>85</b>
	<b>致谢</b>	<b>86</b>

**TABLE OF CONTENTS**

<b>ABSTRACT IN CHINESE</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>CHAPTER ONE</b>	
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Brief introduction of tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Composite thin films</b> .....	<b>2</b>
1.2.1 Summarize.....	2
1.2.2 Preparation and characterization of composite thin films.....	4
1.2.3 Research progress in composite thin films.....	14
<b>1.3 Research methods</b> .....	<b>18</b>
1.3.1 DMTA.....	18
1.3.2 FTIR.....	18
1.3.3 Inspecting technology.....	19
1.3.4 Ion chromatography.....	21
<b>1.4 Significance and contents of research</b> .....	<b>24</b>
<b>CHAPTER TWO</b>	
<b>EXPERIMENTAL MATERIALS、METHODS AND EQUIPMENTS</b> .....	<b>25</b>
<b>2.1 Experimental materials</b> .....	<b>26</b>
2.1.1 F46 thin film.....	26
2.1.2 Chemical reagents.....	26
2.1.3 Metal targets used in magnetron sputtering.....	27
<b>2.2 Methods、procedures and equipments</b> .....	<b>27</b>
2.2.1 Preparation of composite thin films.....	27

---

2.2.2	Characterization of composite thin films.....	29
2.2.3	Performance testing of composite specialized membranes.....	32
<b>CHAPTER THREE</b>		
<b>EXPERIMENTAL RESULTS.....</b>		<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparation of composite thin films and specialized membranes...36</b>	
3.1.1	F46 thin films.....	36
3.1.2	Metal films.....	41
3.1.3	Preparation of composite thin films.....	43
3.1.4	Preparation of the composite specialized membranes.....	52
3.1.5	Summary.....	54
<b>3.2</b>	<b>Characterization of composite thin films and specialized membranes...54</b>	
3.2.1	Microstructure.....	54
3.2.2	Performance.....	60
3.2.3	Summary.....	66
<b>3.3</b>	<b>Summary of the chapter.....</b>	<b>67</b>
<b>CHAPTER FOUR</b>		
<b>DISCUSSION.....</b>		<b>68</b>
<b>4.1</b>	<b>Growth mechanism of metal films on the surface of thin films.....68</b>	
4.1.1	Growth mode of the metal films.....	68
4.1.2	Growth process of the metal films.....	70
4.1.3	Influence of the sputtering parameters.....	72
<b>4.2</b>	<b>Anti-permeation mechanism of the composite specialized membrane...74</b>	
<b>CHAPTER FIVE</b>		
<b>CONCLUSIONS .....</b>		<b>78</b>
<b>REFERENCES.....</b>		<b>80</b>
<b>PAPERS AND PUBLICATIONS.....</b>		<b>85</b>



**ACKNOWLEDGMENTS.....86**

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 摘要

航天用防渗透异型构件要求具有轻巧、稳定的特点以及耐腐蚀和防渗透的性能。因此，对异型构件所使用材料的性质及结构有较高的要求。金属铝质轻，金属钛容易形成致密结构，但都不耐腐蚀；聚全氟代乙丙烯（F46）具有良好的耐强酸碱腐蚀的性能，但防渗透能力较差。本论文的工作将金属与 F46 的优点结合起来，考察了复合异型构件的制备方法及其工艺，并对复合异型构件的结构和工艺性能进行了系统的表征，初步探讨了复合异型构件的防渗透机理。

本工作中选用的 F46 异型构件，采用吹塑成型的工艺制备而成，具有高度的耐腐蚀性与稳定性。采用射频磁控溅射的方法在其表面制备金属铝层与金属钛层，从而获得异型构件。论文中探讨了不同的表面活化方式和不同的溅射工艺参数对金属膜层结构的影响，获得在平板 F46 薄膜表面制备金属铝膜的最佳工艺条件，并参照这些条件在 F46 异型构件的表面制备出致密、均匀结合力较好的金属膜层。利用场发射扫描电镜（FESEM）及能量散射谱分析仪（EDS）对沉积的金属膜层进行了表面形貌的表征和化学组分的分析。采用真空正压漏孔校准装置与浓硝酸渗透测试对制备的异型构件进行防渗透性能评估。

结果表明，等离子体表面活化技术能够有效地改善 F46 薄膜的表面惰性，从而提高金属膜层的表面质量及其与金属膜层之间的结合力。溅射功率是决定复合薄膜质量的重要因素，功率过低得不到致密的铝层结构，而且铝层容易从氟塑料表面脱离，功率过高则会产生很强的热效应而使复合薄膜弯曲。较高的溅射功率、较低的溅射气压与分段溅射是在 F46 异型构件的表面制备金属膜层的理想工艺条件，这样制备的金属膜层连续致密，与 F46 之间的结合力也好。渗透测试结果证明，检漏气体渗透出镀有金属钛膜的复合异型构件的速率比渗透出单一的 F46 异型构件的速率低一个数量级左右，浓硝酸渗透出镀有金属铝膜的异型构件的速率比渗透出单一的 F46 异型构件低一个数量级左右。相对而言镀金属铝膜异型构件的防渗透综合性能要比镀金属钛膜异型构件好。

**关键词：**磁控溅射；复合薄膜；渗透

## Abstract

The anti-permeable specialized membranes to be applied in aerospace must be light-weight, chemically stable, corrosion-resistant and anti-permeable. The quality and structure of membranes materials must, therefore, meet strict requirements. Aluminum is light and titanium can form compact structure, but they are easily corroded. Poly-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (PTFE-HFP, usually called F46) is excellent in corrosion-resistance and chemical stability, however, it suffers poor anti-permeability. In order to combine the advantages of the metals and polymers, the preparation methods and parameters of the composed specialized membranes (CSM) were investigated in this work. The structure and performance were systematically examined, and the permeability mechanism was briefly discussed.

The substrate material of CSM was F46 which was prepared by blown-moulded technique and highly corrosion-resistant and chemically stable. The aluminum or titanium thin films were deposited on the F46 substrate films using Radio Frequency magnetron sputtering technique. The effects of different surface modification methods and sputtering parameters on the surface structure of the metal films were investigated. The optimal technical parameters were determined and used to prepare continuous and compact metal films with good adhesion to the F46 based CSM. The morphology and chemical composition of the deposited aluminum or titanium films were analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The capability of anti-permeability of CSM were evaluated by Helium gas and concentrated nitric acid tests.

The results revealed that the inertness of the F46 films was effectively improved by plasma surface treatment. Accordingly, the quality of the metal thin films and the adhesion between the films were enhanced. Sputtering power is the most important factor which determines the quality of the composite thin films. The deposited metal films became less compact at a lower sputtering power, and the films tended to be

readily removed from the substrate surface, while the composite thin films became bended due to large heat effect induced by applying higher sputtering power. Higher sputtering power, lower sputtering pressure and sputtering at intervals are the best way to deposit consecutive and compact metal thin films on the F46 substrates with high adhesion between the metal thin films and F46 substrates. It was demonstrated that the Helium permeation through titanium-coated CSM was one order lower than that of CSM without metal coating; the diffusion of concentrated nitric acid through aluminum-coated CSM was one order lower than that of CSM without metal coating. The overall performance in anti-permeability of aluminum-coated CSM was better than that of titanium-coated CSM.

**Keywords:** magnetron sputtering; composite thin film; permeation

---

This work was financially supported by the National 863 Plan, Defense Advanced Materials, under Key Project Grant (2003AA305040).

## 第一章 引言

本章简要介绍了制备复合薄膜所涉及的相关知识，主要分为以下四个部分进行阐述：(1) 聚全氟代乙丙烯薄膜；(2) 复合薄膜；(3) 研究方法；(4) 论文的研究内容和意义。

### 1.1 聚全氟代乙丙烯薄膜简介

说到聚全氟代乙丙烯(FEP)，不能不提有“塑料王”之称的聚四氟乙烯(PTFE)和(ETFE)。表 1-1 为三种常用氟塑料的比较。

表 1-1 氟塑料三大品种的性能<sup>[1]</sup>

产品	熔点/°C	最高使用 温度/°C	拉伸强度/ (kg/cm <sup>2</sup> )	冲击强度/ (kgf cm/cm <sup>2</sup> )	伸长率/%	静摩擦系 数
PTFE	327	260	140~350	16.3	200~400	0.02
ETFE	260-270	150-180	460	不断裂	100~400	0.06
FEP	275	260	190~220	不断裂	250~330	0.05

聚四氟乙烯(PTFE)树脂是 Plankett 博士于 1938 年发明并由杜邦公司于 1950 年正式投入工业化生产。它是一种白色有蜡状感觉的热塑性塑料。在 PTFE 中，氟原子取代了聚乙烯中的氢原子。由于氟的共价半径 (64pm) 大于氢原子的共价半径 (30pm)，使得碳-碳键由聚乙烯的平面的、充分伸展的曲折构象逐渐扭转得到 PTFE 的螺旋构象。该螺旋构象正好使得氟原子包围在 PTFE 易受化学侵蚀的碳链骨架外形成一个紧密的完全“氟代”的保护层，这使 PTFE 具有其他高分子材料无法比拟的耐溶剂性、化学稳定性；同时，碳-氟键极牢固，其键能达 460.2KJ/mol，远比碳-氢键 (410 KJ/mol) 和碳-碳键 (372 KJ/mol) 高，这使 PTFE 具有较好的热稳定性和化学惰性<sup>[2]</sup>。另外氟原子的电负性极大，加之 PTFE 单体具有完美的对称性，使得 PTFE 分子间的作用力和表面能较低，从而使其具有极低的表面摩擦系数和低温时较好的延展性。这些性能使得 PTFE 成为制造强腐蚀性物料容器的首选，而且可以在比较大的温度范围内应用。但是 PTFE 的熔点高，

熔融粘度很大,而且在无定形态下对剪切很敏感,容易产生熔体破裂,因此不能采用熔融挤压,注射成型等常规的热塑性塑料成型工艺,只能采用类似粉末冶金的方法进行烧结成型。填充 PTFE 的成型与 PTFE 一样,可采用预成型自由烧结加工也可采用柱压挤出法成型。这些基本工艺都是 PTFE 粒子经模压或挤压成型后,在一定温度下烧结,再冷却定型。这些工艺比较简单,但仅适用于一定壁厚的产品,而不适用于加工 PTFE 薄膜。

FEP 树脂也是各种改性产物中应用比较广泛的一种。它是全氟丙烯与全氟乙烯的共聚物,俗称 F46,呈半透明,弹性良好,具有优良的耐化学腐蚀性,除了熔融碱金属单质氟分子和氟前体外,任何已知的化学药品都不能对其造成侵蚀。由于在原本的长链分子上引入了短小的支链,F46 的结晶性较 PTFE 有所下降。F46 的使用温度为 $-250\sim+200^{\circ}\text{C}$ ,若经过辐射交联,还可以提高上限 $20\sim30^{\circ}\text{C}$ 。F46 的柔量要大于 PTFE,在形变恢复能力上具有优势,其弯折寿命更是达到 $5000\sim30000$ 次<sup>[3]</sup>,完全可以满足使用要求。在加工性能方面,由于 F46 的结晶程度比 PTFE 要低(F46 的熔体粘度为 $1.62\times 10^{-13}\text{ M}^{3.4}\text{ kPa}\cdot\text{s}$ ,小于 PTFE 的 $1.62\times 10^{-14}\text{ M}^{3.4}\text{ kPa}\cdot\text{s}$ <sup>[4]</sup>),因而在采用注射,吹塑等加工方法成型时可有效避免熔体破裂。

## 1.2 复合薄膜

### 1.2.1 概述

所谓“复合薄膜”,指的是两种或两种以上的薄膜材料组合而成的复合材料,它可以是通过粘结等方法将这些已经制备好的单层薄膜连接在一起,或者是在已有的单层薄膜表面通过物理或是化学的方法制备一层或多层新的薄膜。目前研究的最为广泛的是纳米复合薄膜。此外,在已有薄膜的表面制备一层或者多层纳米薄膜,使的原有的薄膜材料具有原来不具备的特殊性质,也是目前研究的重点。根据膜层和基体材料的不同,复合薄膜研究对象主要分为:金属/金属氧化物、金属/绝缘体、半导体/绝缘体、金属/半导体、金属/高分子、高分子/金属化合物、半导体/高分子等。目前广泛研究的是半导体/绝缘体、半导体/半导体、金属/绝缘体、金属/金属等纳米复合薄膜材料。

“纳米复合材料”是 20 世纪 80 年代初由 Roy 和 Komarneni 提出来的。与单一相组成的纳米材料不同,它是由两种或两种以上的吉布斯固相至少在一个方向以纳米级大小(1~100nm)复合而成的材料。纳米复合材料由于其优良的性能和性能的可设计性被广泛应用于航空航天及人们日常生产和生活的各个领域。纳米复合材料的发展已成为纳米材料工程的重要组成部分<sup>[5, 6]</sup>。世界发达国家发展材料的战略都把纳米复合材料的发展放在重要位置。美国在 1994 年 11 月召开了国际上首次纳米材料商业性会议,纳米复合材料的发展和缩短其商业化进程是这次会议讨论的重点;德国在制定 21 世纪新材料的发展战略时,把纳米复合材料作为重要的发展方向;英国和日本也各自制定了纳米复合材料的研究计划;纳米复合材料被誉为“21 世纪的新材料”。

“纳米复合薄膜”是一类具有广泛应用前景的纳米材料,按用途可分为两大类,即纳米复合功能薄膜和纳米复合结构薄膜。前者主要利用纳米粒子所具有的光、电、磁方面的特异性能,通过复合赋予基体所不具备的性能,从而获得传统薄膜所没有的功能。而后者主要通过纳米粒子复合提高机械方面的性能。由于纳米粒子的组成、性能、工艺条件等参量的变化都对复合薄膜的特性有显著的影响,因此可以在较多自由度的情况下人为地控制纳米复合薄膜的特性。

由于纳米复合薄膜具有传统复合材料和现代纳米材料两者的优越性,一经在纳米材料科学领域崭露头角,就引起了科研工作者的广泛关注,并得到日趋深入的研究而成为重要的前沿研究领域。在这方面,美、日、德及西欧各国一直走在世界前列。人们采用各种物理和化学方法先后制备了一系列金属/绝缘体、半导体/绝缘体、金属/半导体、金属/高分子、半导体/高分子等纳米复合薄膜<sup>[7-11]</sup>。其中半导体纳米颗粒/绝缘基质镶嵌结构复合薄膜,由于复合薄膜中的半导体纳米相粒子的比表面积大,因此纳米颗粒的量子尺寸效应、小尺寸效应、及与相应母体材料结合的界面效应、宏观量子隧道效应等使得它们的光学性能、电学性能、力学性能、催化性能、生物性能等方面呈现出常规材料不具备的特性。这使得纳米复合薄膜在光电技术、生物技术、能源技术等各个领域都有广泛的应用前景,因而日益成为关注焦点。尤其是硅系纳米镶嵌结构复合薄膜得到了深入的研究,人们已利用热蒸发、溅射、等离子体气相沉积和离子注入等方法制备了 Si/SiO<sub>x</sub><sup>[12-14]</sup>、Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[15]</sup>、Si/SiN<sub>x</sub><sup>[16]</sup>、GeSi/SiC<sup>[17]</sup>等纳米镶嵌复合薄膜。尽管目

前对其机制还不十分的清楚,却有大量实验现象发现在此类纳米复合薄膜中观察到了强的从红外到紫外的可见光发射。由于这一类薄膜稳定性大大高于多孔硅,工艺上又与集成电路兼容,因而被期待作为新型的光电材料应用于大规模光电集成电路。

在已有的薄膜表面通过物理或者化学的方法制备纳米薄膜,来提高已有薄膜的应用范围,这也是复合薄膜研究的一个重要的方向。E. Fortunato 等人<sup>[18]</sup>在 PTFE 的表面通过射频磁控溅射的方法制备一层 ZnO 和 Al 复合薄膜,使得 PTFE 薄膜具有原来不具备的导电性能,扩大它的应用范围。Chaozong Liu 等人<sup>[19]</sup>在 PTFE 表面通过反应溅射的方法制备一层氧化铝纳米薄膜,来提高 PTFE 薄膜的表面摩擦系数。其他还有很多方面的应用,我们将在复合薄膜的研究进展中详细叙述。

## 1.2.2 复合薄膜的制备与表征

### 1.2.2.1 复合薄膜的制备

复合薄膜的制备离不开表面技术。薄膜和涂层技术统称为表面技术,它是近代高科技发展必不可少的重要领域。表面技术是近代武器技术发展的基础技术、保证技术和促进技术,是武器装备、航空航天发展必不可少的先进制造技术。表面技术的迅猛发展现已进入第二代表面技术的研究,即表面复合技术,如热喷涂与激光重熔复合,化学热处理与电镀复合,表面强化与固体润滑的复合,多层薄膜的复合技术等。与此类技术相应发展起来的诸如离子束辅助沉积的“复合沉积”技术成为最先进的薄膜制备方法。

复合薄膜的制备技术主要包括物理气相沉积(PVD),如蒸发、溅射、离子镀、电弧镀、等离子镀、离子团束(ICB)和分子束外延(MBE)等;化学气相沉积(CVD),如气相沉积、液相沉积、电解沉积、辉光放电沉积和金属有机物化学气相沉积(MCVD)等<sup>[20]</sup>。还有很多独特的制备方法,如离子注入、激光助沉积等。表 1-2 对目前常用的四种复合薄膜的制备方法进行了比较。

下面详细介绍一下在试验研究中采用的磁控溅射技术以及在 F46 表面制备复合薄膜所涉及到的表面活化技术。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库