

# 镀钛玻璃与 PET 之间的激光透射连接及其性能

刘会霞 王凯 李品 张成 高阳阳 严长 王霄

(江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要** 激光透射连接具有生物相容性的异种材料在生物医学植入体及其封装中具有良好的应用前景。利用半导体激光器对镀钛玻璃与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)进行激光透射连接试验,其中玻璃上镀钛薄膜是通过射频磁控溅射方法完成的镀膜。通过单因素工艺研究了主要工艺参数激光功率、扫描速度和镀钛薄膜的厚度对连接强度的影响,并探讨了玻璃基片的表面粗糙度对镀钛薄膜粗糙度以及其连接强度的影响。通过搭接剪切试验得到镀钛玻璃与 PET 之间的连接强度,采用真彩共聚焦材料显微镜对拉伸失效后的试样表面进行观测和失效分析,使用 X 射线光电子能谱(XPS)检测激光透射连接过程中镀钛玻璃与 PET 之间化学键的形成信息。结果表明:主要工艺参数激光功率、扫描速度对连接强度有着重要影响,增加玻璃基片的粗糙度和镀钛薄膜的厚度可以提高其连接强度,为激光透射连接镀钛玻璃与聚合物提供了参考。

**关键词** 激光技术;激光透射连接;表面粗糙度;镀膜厚度;连接强度

中图分类号 TG456.7 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0902008

## Transmission Laser Bonding Characteristics of Ti Coated Glass and PET

Liu Huixia Wang Kai Li Pin Zhang Cheng Gao Yangyang Yan Zhang Wang Xiao

(School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

**Abstract** Transmission laser bonding of dissimilar and biocompatible materials has a potential application in biomedical implants and their encapsulation processes. PET and glass are bonded together by employing micro-scale titanium on glass using a near infrared continuous wave (CW) diode laser. Radio frequency magnetron sputtering deposition method is used to prepare Ti coating on glass substrates. The effect of main process parameters including laser power, scanning speed and film thickness of Ti coating on bond strength and bond width is investigated through the experiments based on single process parameters. The effect of surface roughness of glass substrate on the roughness of Ti coating and the bond strength is discussed. The bond strength between Ti coating glass and PET is obtained by lap-shear test. The information of failure analysis of laser bonded specimens after mechanical lap-shear test are gathered by true colour confocal microscopy for materials. The information of chemical bond for Ti coated glass and PET is collected from laser transmission bonding process by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Experimental results show that the main process parameters including laser power, scanning speed have a significant impact on bond strength, and the bond strength increases with the thickness of Ti coating and the surface roughness of glass substrates. Based on this research, it will be helpful for transmission laser bonding between Ti coated glass and polymer.

**Key words** laser technique; transmission laser bonding; surface roughness; coating thickness; bond strength

**OCIS codes** 140.2020; 140.3390; 140.3460; 140.3590; 350.3390

## 1 引言

在微电子、微光学和生物医学领域,广泛存在一系列诸如硅、玻璃、金属和聚合物等同种与异种材料

连接而成的产品与设备,由此而产生的异种材料的连接和密封问题是实现这些产品成败的一个非常重要的问题<sup>[1~3]</sup>。激光透射连接技术以其快速、精确、

收稿日期: 2012-05-07; 收到修改稿日期: 2012-06-19

基金项目: 江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金(GZ201105)资助课题。

作者简介: 刘会霞(1964—),女,博士,教授,主要从事激光加工和表面微细造型数值模拟和实验、数字化设计与制造技术等方面的研究。E-mail: lhx@ujs.edu.cn

柔性、热影响区极小的局部连接和密封工艺,对异种材料组合的连接(比如玻璃与硅、玻璃与聚合物、聚合物与金属的微型连接)有着重要的应用<sup>[4~6]</sup>。

近年来,美国密歇根州普利茅斯 Fraunhofer 激光技术中心的 Herfurth 等<sup>[7]</sup>研究了关于生物医学微器件的连接与密封工艺的新挑战,他们认为:目前,对于异种生物相容性非金属材料微器件的局部精确连接与密封技术的合适连接方法还不存在,而激光透射连接技术是解决这个问题最有效的方法。美国密歇根州底韦恩大学研究小组的 Sultana 等<sup>[8,9]</sup>尝试了具有生物相容性的镀钛玻璃基片与聚酰亚胺薄膜异种材料之间的激光透射连接。他们研究发现激光透射连接强度与玻璃基片上钛薄膜的质量有关,认为钛薄膜的厚度对玻璃上镀钛/聚酰亚胺系统的连接强度有重要影响。本文对于高硼硅酸盐镀钛玻璃基片与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜的激光透射连接的可行性进行了验证<sup>[4]</sup>,选择了具有生物相容性的高硼硅酸盐玻璃、钛和 PET 作为试验材料,讨论了主要工艺参数激光功率、扫描速度和镀钛薄膜的厚度对连接强度的影响,并探讨了玻璃基片的表面粗糙度对镀钛薄膜的粗糙度及其连接强度的影响。通过搭接剪切拉伸试验获得激光透射连接强度,采用真彩共聚焦材料显微镜对拉伸失效后的表面进行观测和失效分析,使用 X 射线光电子能谱(XPS)检测激光透射连接试样剥离后钛表面不同深度的化学键的形成信息,从而可以从化学连接机理上解释所得的较高连接强度的原因。

## 2 试验设计方案

### 2.1 试样准备与试验设备

玻璃基片和 PET 薄膜的试样尺寸分别为 10 mm×20 mm×0.5 mm 和 10 mm×30 mm×0.1 mm。玻璃基片有两种:一种是表面抛光的,另一种是使用砂纸打磨的。在镀膜前,使用超声波清洗机清洗 10 min,在干燥箱内烘干 12 h,然后在玻璃基片上镀不同厚度的钛薄膜。其中,磁控溅射试验参数如表 1 所示。在镀膜之后通过 VEECO WYKO-NT1100 光学轮廓仪测量玻璃基片上钛薄膜的厚度与粗糙度。所有试样在激光透射连接前要再次使用超声波清洗机清洗,并放在干燥箱内干燥 12 h。激光器采用 Copmact130/140 型半导体连续激光器,DL.S20P 扫描振镜。激光器最大输出功率 130 W,输出波长(980±10)nm,激光器冷却系统采用内置的风冷系统。其中,光斑直径为 2.8 mm。

表 1 钛薄膜的磁控溅射条件

Table 1 Deposition conditions for Ti films

Deposition parameter	Result
Background pressure /Pa	$3 \times 10^{-4}$
Magnetron sputtering technology	RF
Working gas (argon) pressure /Pa	1
Argon gas mass flow rate /(mL/min)	60
Power /W	180
Target	Ti(99.8%)

试验采用搭接方式进行激光透射连接。试验中采用 K9 玻璃作为夹持层,压紧力选取 0.5 MPa。采用 UTM4140 电子万能试验机进行拉伸试验,采用 XTZ-FG 型体视显微镜进行了接头形貌的观测,采用 Axio CSM 700 真彩共聚焦材料显微镜对拉伸失效后试样表面进行观测和失效分析,采用 Axis Ultra DLD X 射线光电子能谱来检测两个连接件之间的化学键的形成信息。

### 2.2 激光透射连接镀钛玻璃与 PET

激光透射连接的两层材料的理想组合是包含一个透光层材料(试验采用 PET,对于波长为 980 nm 的半导体激光器的透光率为 90%),能够透过激光光束;而另一层材料为吸收层材料(试验采用钛),能够较好吸收激光能量。首先,没有钛镀层的存在,高硼硅酸盐玻璃和 PET 之间是无法实现直接连接。而选择钛作为激光能量吸收剂的原因是:在激光透射连接中,钛作为一个出色的耦合剂,并且具有良好的生物相容性而在生物医学领域应用较为广泛。

激光光束透过 PET 透光层材料,然后在镀钛薄膜与 PET 薄膜两层材料接触面处被吸收层的镀钛薄膜所吸收,使激光能量直接地作用在镀钛薄膜面上,进而通过热传导加热和融化上层的透光层 PET 材料,如图 1 所示。在凝固的过程中,已经熔化的 PET 材料与玻璃镀钛薄膜之间形成连接区域,从而将两层材料连接起来。在镀钛薄膜与 PET 薄膜两

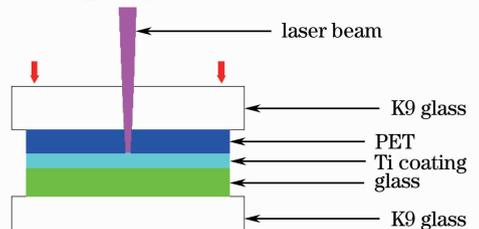


图 1 镀钛玻璃基片与 PET 薄膜的激光透射连接的原理图

Fig. 1 Schematic of transmission laser bonding between Ti coated glass and PET film

层材料接触面的热作用区,如果得到适中的温度就能在两层连接材料之间形成化学键。在激光透射连接 PET 与镀钛玻璃薄膜过程中,由于聚合物的融化分解产生的气泡且迅速膨胀而产生高压,这些气泡产生的高压将迫使熔融状态的 PET 粘附在钛

的表面。但是一些连接件拥有一些大的气泡往往被认为是一种焊接缺陷,试验发现其连接强度也比较低。其中,图 2(a)和(b)为激光透射连接镀钛玻璃基片与 PET 薄膜的宏观与微观形貌,且气泡大小不均匀是一个连接强度较低的焊缝。

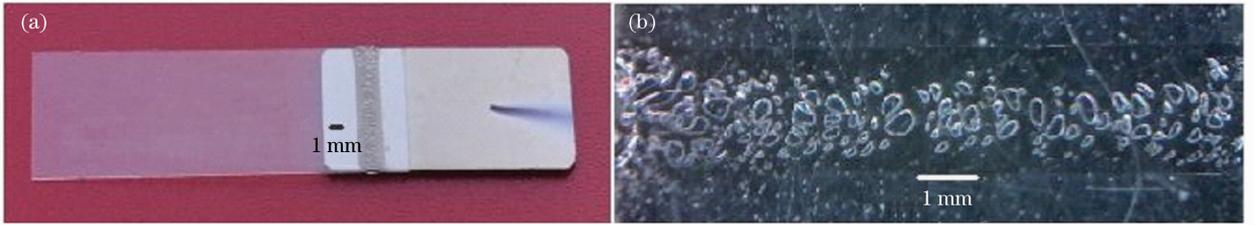


图 2 试样形貌图。(a)试样宏观形貌;(b)试样微观形貌

Fig. 2 Sample topography. (a) Macrograph of a sample; (b) micrograph of a sample

### 3 结果与讨论

激光透射连接质量的评价方法主要有:1) 连接强度;2) 焊缝宽度;3) 焊缝的美观度等。试验以最主要的评价方法连接强度来评价连接的质量。拉伸试验得到的失效载荷除以连接长度和 PET 厚度就得到零件单位长度上所受的载荷大小即连接强度,可以表示为拉伸失效载荷/(连接长度 $\times$ PET 厚度)。

#### 3.1 连接强度分析

##### 3.1.1 激光功率对连接强度的影响

当扫描速度为 3 mm/s,镀钛薄膜厚度 250 nm 时,连接强度与激光功率的关系如图 3 所示。

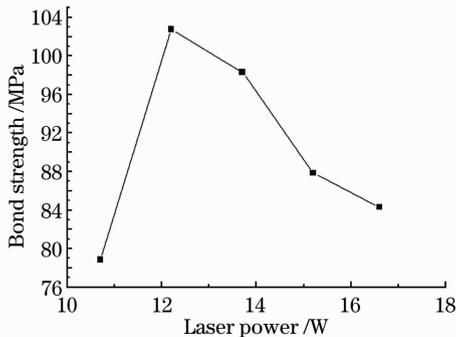


图 3 激光功率对连接强度影响的试验曲线

Fig. 3 Curve of experimental bond strength versus laser power

从图 3 可以看出,接连强度在激光功率为 10.7~12.2 W 时呈上升趋势,强度从 78.85 MPa 上升到 102.77 MPa;而在激光功率为 12.2~16.6 W 时连接强度呈下降趋势,强度从 102.77 MPa 下降到 84.33 MPa。这是因为,当功率较小时,激光的热能输入量较小,PET 薄膜与镀钛玻璃基片之间未能充

分混合和发生化学反应,随着功率的不断增大,达到了连接强度的最大值;而当功率较大时,PET 薄膜由于过热而发生了局部的分解和烧蚀,导致了连接强度呈现不断下降的趋势。

##### 3.1.2 扫描速度对连接强度的影响

激光功率为 12.2 W,镀钛薄膜的厚度为 250 nm 时,连接强度与扫描速度的关系如图 4 所示。

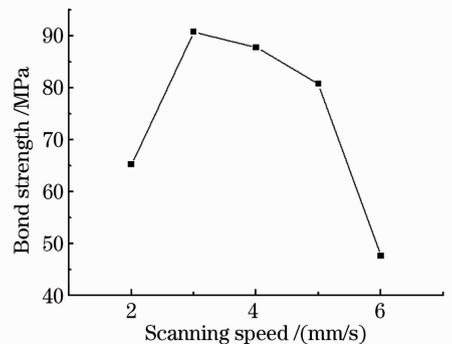


图 4 扫描速度对连接强度影响的试验曲线

Fig. 4 Curve of experimental bond strength versus scanning speed

从图 4 可以看出,连接强度随着扫描速度的不断增大而出现先变大后变小的趋势。在扫描速度为 2~3 mm/s 之间时,连接强度从 65.25 MPa 上升到 90.82 MPa,这是由于扫描速度较小时,在相同的时间内,激光的热能输入量很大,PET 薄膜因为过热而发生了部分的分解和烧蚀,导致了连接强度较低,随着扫描速度的增加,同一时间内激光器的热能输入量不断减少,PET 薄膜发生部分分解和烧蚀的情况逐渐改善,高的连接强度最终形成,达到了连接强度的最大值;而在扫描速度为 3~6 mm/s 时,连接强度从 90.82 MPa 下降到 47.60 MPa,这是因为当

扫描速度继续增大时,在相同的时间内,激光的热能输入量持续减少,PET 薄膜与镀钛玻璃基片之间无法充分融合和发生化学反应,导致了连接强度呈现不断下降的趋势。

### 3.1.3 钛薄膜厚度对连接强度的影响

激光功率为 12.2 W,扫描速度为 3 mm/s 时,连接强度与厚度的关系如图 5 所示。

从图 5 可以看出,连接强度随着钛薄膜的厚度的增加而增加,连接强度从 46.4 MPa 上升到 98.32 MPa,这是因为,钛薄膜的表面粗糙度随着薄膜厚度的增加而增加,而粗糙度较高的钛薄膜在连接件的接触面处可以提供更好的机械互锁特性,热传导性能和形成更多的化学键,同时可以更好地消散激光连接过程中产生的局部热量,这些对于形成高的连接强度是至关重要的。

### 3.1.4 玻璃基片粗糙度对连接强度的影响

试验中激光透射连接表面抛光与表面砂纸打磨

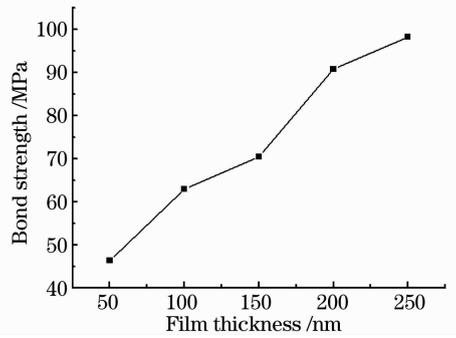


图 5 镀膜厚度对连接强度影响的试验曲线

Fig. 5 Curve of experimental bond strength versus coating thickness

的玻璃基片所使用的激光功率均为 12.2 W,扫描速度均为 3 mm/s。在表面抛光的玻璃基片试样上镀钛薄膜的厚度分别为 60,100,150 nm,其表面形态图像分别为图 6 (a)、(b)和 (c),其粗糙度分别为 19.58,51.22,75.59 nm,连接强度分别为 46.4,62.6,70.5 MPa。

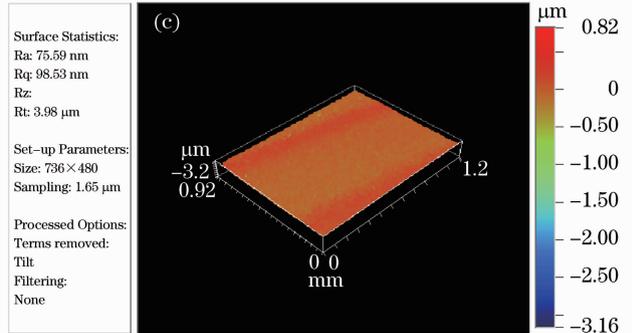
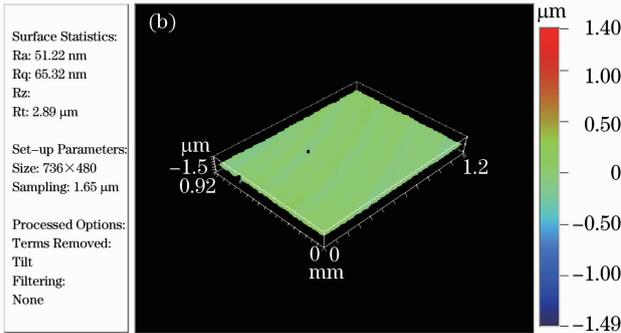
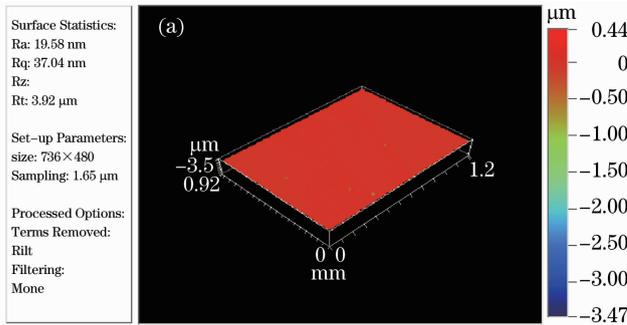


图 6 不同厚度钛镀膜的表面抛光的玻璃表面形态的光学轮廓仪图像。(a) 60 nm;(b) 100 nm;(c)150 nm

Fig. 6 Optical profilometer images of surface morphology of Ti coated glass at different thicknesses.

(a) 60 nm; (b) 100 nm; (c) 150 nm

从图 6 可以看出,在 60~150 nm 镀膜厚度范围内,增加钛薄膜厚度就直接增加了其粗糙度,从而提高了零件之间的热传导能力,这是因为具有小粗糙度的薄膜会产生更强的激光能量的散射<sup>[8]</sup>。而高的热传导有利于材料在较短的时间内吸收更多的激光能量且热量可以较为均匀地分布在连接作用区域内,从而形成连接强度较高且连接表面美观的连接

件;低热传导的薄膜由于不能及时地散发出热量,在连接区域可能贮存很高的能量而使温度迅速升高,甚至产生热点和聚合物的不均匀融化,而导致连接强度降低,所以高的热传导有利于形成好的连接质量。镀钛薄膜的表面粗糙度越高,已经熔化的 PET 材料与镀钛薄膜表面之间形成的实际相互连接面积越大、形成的化学键越多,同时零件之间的机械互锁

性能越好。因此,在纳米量级范围内,粗糙度对零件之间的热传导和连接强度起着十分关键的作用。

砂纸打磨的玻璃基片也分别镀上不同厚度钛薄膜,三种厚度的镀钛薄膜(60,100,150 nm)的粗糙度分别为 302.15,411.08,721.17 nm,如图 7 所示。

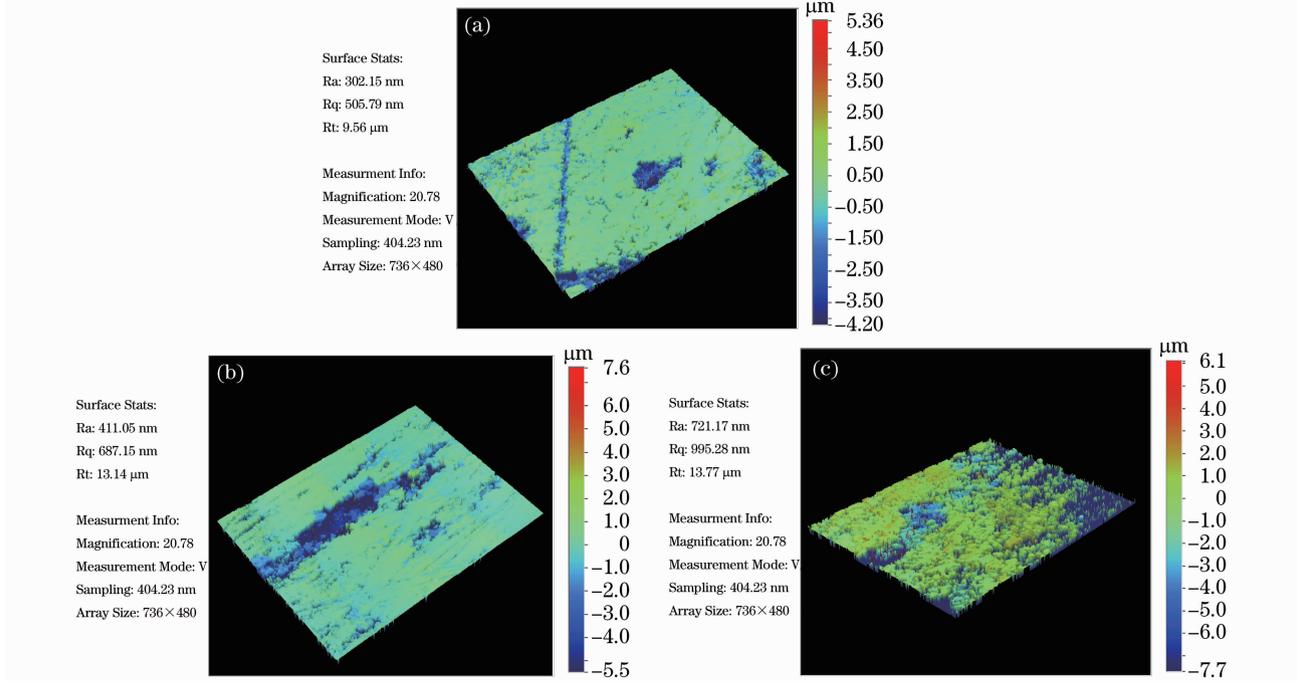


图 7 不同厚度钛镀膜的表面打磨的玻璃表面形态光学轮廓仪图像。(a) 60 nm; (b) 100 nm; (c) 150 nm

Fig. 7 Optical profilometer images of surface morphology of Ti coated glass at different thicknesses.

(a) 60 nm; (b)100 nm; (c)150 nm

三种试样产生的平均连接强度分别为 69.6, 73.3,77.08 MPa。结果可以看出镀钛薄膜的粗糙度随着玻璃基片的粗糙度和薄膜厚度的增加而变大,较大的粗糙度有利于连接件之间的热传导,从而有利于提高连接件的连接强度。当然,一个粗糙的钛表面更容易与 PET 之间形成更多的化学键,因为粗糙的钛表面在接触面处有着更多的实际相互连接区域。以前的研究表明:在金属与聚合物薄膜之间的连接强度更多地取决于化学键的数量而不是强的化学键的形成<sup>[10]</sup>。从两种不同粗糙度的玻璃基片

的连接强度对比可知,表面使用砂纸打磨的玻璃基片试样的平均连接强度比表面抛光的玻璃基片试样的平均连接强度要高。

### 3.2 失效类型分析

在激光透射连接加工过程中,由于钛薄膜、玻璃和 PET 薄膜材料的热膨胀系数的不同而在实际连接区域产生了热残余应力。与抵抗拉应力较弱的脆性材料玻璃相比,钛薄膜具有更高的热膨胀系数,从而在激光连接冷却过程中将产生拉应力。以镀钛薄膜厚度为 60 nm 的抛光玻璃试样为例,由于其表面

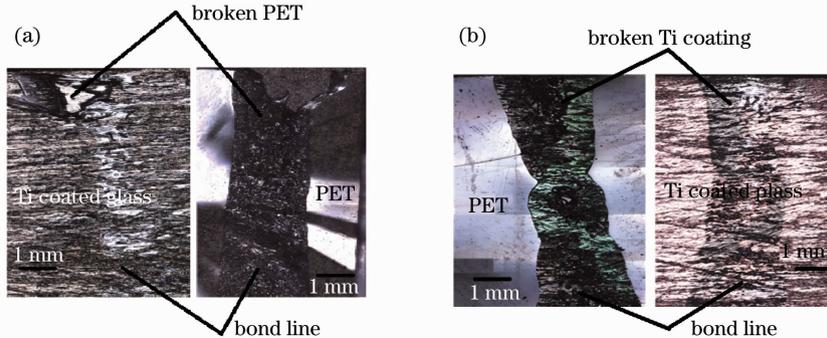


图 8 玻璃镀钛与 PET 激光透射焊接样品搭接剪切试验后的真彩共聚焦显微镜图片

Fig. 8 True colour confocal microscopy pictures of lap-shear tested specimens showing general failure type of transmission laser bonding between Ti coated glass and PET

粗糙度较低导致热传导性能很差,这种较薄的薄膜由于低的热传导不能及时将热量扩散出去,导致PET薄膜的不均匀融化甚至产生热点,在局部玻璃表面上形成更大的残余应力。玻璃在激光连接加工过程中产生局部高的热残余应力已经把玻璃的拉伸强度变得非常低,在搭接剪切试验中,激光透射连接过程中施加在玻璃上的热残余应力超过玻璃的抗拉强度,玻璃就会发生断裂失效。采用真彩共聚焦材料显微镜对拉伸试验后的连接件进行观察和失效分析。试验发现:60 nm厚镀钛薄膜的试样的失效往往发生在焊缝区域附近的玻璃;镀钛薄膜厚度为100 nm和150 nm的失效类型是混合失效,即焊缝处的玻璃失效、焊缝处钛镀层的粘附失效、钛与PET连接界面的连接失效。图8显示了镀钛薄膜厚度为100 nm和150 nm样品搭接剪切试验后常见的两种失效类型。

### 3.3 X射线光电子能谱分析

使用的XPS设备是Kratos AXIS Ultra DLD型号的X射线光电子能谱仪,使用单色化Al靶X射线源。把激光连接试样剥离成PET和镀钛玻璃薄膜零件后,试验收集了试样的钛薄膜表面不同深度的低倍率和高倍率的能谱图。在低倍率的能谱分析中元素谱通能为160 eV,而在高倍率的能谱分析

中元素谱通能为40 eV。用C1s线284.8 eV对能谱曲线进行调整。

图9为失效试样钛表面不同溅射时间的高倍率的能谱图。其中,图9(a)为失效钛表面的C1s能谱图;对于溅射时间为0时,一方面由于C-C键,C-O键和C-H键的共同作用,其产生一个峰值为284.6 eV,另外由于钛表面残留PET的C基功能团的作用而产生一个峰值为289 eV。从图9(a)可以看出,随着溅射时间的增加,由于C基功能团作用而产生的峰值逐渐消失,同时出现一个新的峰值大约在281.6 eV,该值可能与Ti-C键有关且在溅射时间为480 s时峰值强度比较大。图9(b)为失效试样钛表面的Ti2p3能谱图,溅射时间为0 s时由于钛具有高度的化学活性而在钛表面生成一种TiO<sub>2</sub>薄膜,其产生的两个主要峰值对应的结合能分别为458.6 eV和464.8 eV。在溅射时间为0 s与480 s之间,其化学成分应为钛的氧化物与纯金属钛的混合状态,随着溅射时间的增加,失效表面由TiO<sub>2</sub>薄膜逐渐变成纯金属钛。从图9中XPS化学分析可以得出钛镀膜与PET之间已经形成了Ti-C, Ti-O化学键,且碳元素只可能来自有机物PET薄膜,这对零件之间形成强的结合是十分重要的,可以从化学连接机理上解释所得的较高连接强度的原因。

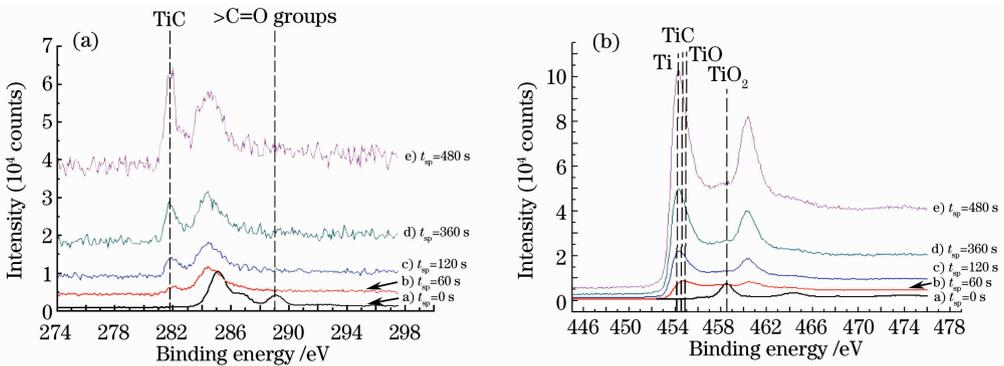


图9 镀钛玻璃与PET试验试样的钛表面的高倍率XPS光谱图。(a) C1s;(b) Ti2p3光谱

Fig. 9 High-resolution XPS spectra taken from the Ti side of the sample for Ti coated glass and PET.

(a) C1s; (b) Ti2p3 spectra

## 4 结 论

1) 激光透射连接试验成功连接了镀钛玻璃基片与PET薄膜,连接焊缝外观美观且宽度均匀,连接过程产生的气泡较均匀,连接强度范围为46.40~102.77 MPa。

2) 在激光透射连接PET与镀钛玻璃的试验过程中,采用振镜扫描激光连接系统,其连接强度随着激光功率、扫描速度的增加都是先增大后减小。当

功率在10.7~16.6 W,速度在2~6 mm/s时,所得的连接强度在46.40~102.77 MPa之间。

3) 玻璃基片的粗糙度对零件之间的连接强度有着重要的影响,特别是在纳米范围内,随着镀钛薄膜厚度和玻璃基片粗糙度的增加,零件间的机械互锁特性与零件之间的热传导性能也随之增强,从而激光透射连接强度随之变大。为得到镀钛玻璃与PET之间高的连接强度,镀钛薄膜的厚度在150~

250 nm 之间。

4) 激光透射连接 PET 与镀钛玻璃薄膜的过程中,在连接焊缝的实际作用区域形成了 Ti—C 与 Ti—O 化学键。

### 参 考 文 献

- 1 T. Sultana. Bond Quality and Failure Mode Assessment for Polymer-Metal and Polymer-Glass Transmission Laser Joints[D]. Wayne State University, 2007
- 2 Li Pin, Liu Huixia, Xu Zhenkai *et al.*. Laser transmission joining process of PET films and titanium[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(7): 1914~1920  
李 品, 刘会霞, 许贞凯 等. 医用 PET 薄膜与薄钛板激光透射连接工艺研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(7): 1914~1920
- 3 Wang Xiao, Li Pin, Xu Zhenkai *et al.*. Laser transmission joint between PET and titanium for biomedical application[J]. *Mater Proc. Technol.*, 2010, **210**(13): 1767~1771
- 4 Liu Huixia, Wang Kai, Li Pi *et al.*. Modeling and prediction of transmission laser bonding process between titanium coated glass and PET based on response surface methodology[J]. *Opt. & Laser in Engng.*, 2012, **50**(3): 440~448
- 5 Wang Xiao, Li Pin, Liu Huixia *et al.*. Temperature field simulation on laser transmission joining of PET films and titanium [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5): 1391~1397  
王 霄, 李 品, 刘会霞 等. 医用聚对苯乙二酸薄膜与薄钛板激光透射连接有限元模拟 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1391~1397
- 6 Wang Xiao, Song Xinhua, Jiang Minfeng *et al.*. Modeling and optimization of laser transmission joining process between PET and 316L stainless steel using response surface methodology[J]. *Opt. Laser Technol.*, 2012, **44**(3): 656~663
- 7 H. J. Herfurth, R. Witte, S. Heinemann *et al.*. Joining challenges in the packaging of BIOMEMS[C]. Proceedings of the 23rd International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, 2004
- 8 T. Sultana, G. Newaz, G. L. Georgiev *et al.*. A study of titanium thin film in transmission laser micro-joining of titanium-coated glass to polyimide[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(10): 2632~2636
- 9 T. Sultana, G. L. Georgiev, R. J. Baird *et al.*. Study of two different thin film coating methods in transmission laser micro-joining of thin Ti-film coated glass and polyimide for biomedical applications[J]. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2009, **2**(3): 237~242
- 10 M. M. D. Ramos. Theoretical study of metal-polyimide interfacial properties[J]. *Vacuum*, 2002, **64**(3-4): 255~260

栏目编辑:宋梅梅