

(PXM2009-014223-077341); (PHR200909124) 以及印刷包装材料与技术北京市重点实验室开放课题 (KF201010) 资助。

References (参考文献)

- [1] Ying Huang, Panfeng Huang, Min Wang, et al. The Finite Element Analysis Based on ANSYS Pressure-Sensitive Conductive Rubber Three-Dimensional Tactile Sensor[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 1195-1202.
- [2] Ying Huang. Research on Flexible Multi-dimensional Array Tactile Sensor Based on Pressure Sensitive Conductive Rubber[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2008. 黄英. 基于压敏导电橡胶的柔性多维阵列触觉传感器研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.
- [3] WANG Bin, XIAO Zhao-ran. Pressure-sensitivity Test of Pressure Sensitive Conductive Rubber[J]. Science Technology and Engineering, 2008, 8(13): 3689-3691. 王彬, 肖昭然. 压敏导电橡胶的压敏性测试[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(13): 3689-3691.
- [4] Qing Zheng, Yihu Song, Xiaosu Yi. Piezoresistive properties of HDPE/ graphite composites[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(1): 35-37.
- [5] Ling Chen. STUDY OF NONLINEAR CONDUCTION BEHAVIOR OF SILICONE RUBBER/ GRAPHITE NANOSHEET COMPOSITES UNDER PRESSURE FIELD[D]. Fujian: Huaqiao University, 2006. 陈玲. 硅橡胶/纳米石墨薄片复合材料在压力场作用下导电非线性研究[D]. 福建: 华侨大学, 2006.
- [6] Pikun Cao. The application of Pressure Sensitive Conductive Rubber in the switch[J]. Electromechanical Components, 1984(1): 9-11, 26. 崔丕昆. 压敏导电橡胶在开关中的应用[J]. 机电元件, 1984(1): 9-11, 26.
- [7] Xiuzhi Jiang. The application of rubber material in pressure-sensitive cable sensor[J]. World Rubber Industry, 2007, 34(6): 38-40. 蒋修治. 橡胶材料在压敏型电缆传感器上的应用[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(6): 38-40.

Preparation of SiO_x Barrier Layer by Magnetized Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition at Roll-to-Roll Process

Shouye Zhang, Zhengduo Wang*, Qiang Chen, Zhongwei Liu, Fuping Liu

Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

E-mail: lppmchenqiang@hotmail.com

Abstract: In this paper we reported the preparation of SiO_x barrier layer deposited on PET surface by magnetized plasma enhanced chemical vapor deposition through the roll-to-roll process. The barrier properties of the coatings prepared at the various discharge conditions were studied. The composition and structure of the coatings were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR), and the surface morphology was characterized via atomic force microscope (AFM). At optimal discharge conditions the minimum OTR value based on SiO_x coated PET substrate is 0.725cc/cm²-day (the control PET film is 130cc/m²-day).

Keywords: magnetized plasma; silicon oxide; roll-to-roll process; high-barrier films

磁增强等离子体化学气相沉积法 Roll-to-Roll 制备 SiO_x 高阻隔薄膜

张受业, 王正铎*, 陈强, 刘忠伟, 刘福平

北京印刷学院 等离子体物理与材料实验室, 北京 102600

E-mail: lppmchenqiang@hotmail.com

【摘要】 本文介绍了用磁增强等离子体化学气相沉积方法在连续 (Roll-to-Roll) 系统中于有机薄膜 PET 表面沉积纳米 SiO_x 高阻隔薄膜的工艺。实验研究了放电功率和镀膜速度对所沉积薄膜的阻隔性能的影响, 并通过红外光谱分析薄膜的结构成分、原子力显微镜 (AFM) 表征表面形貌。在最佳放电参数下, 得到 PET 表面镀 SiO_x 薄膜的氧气透过率 (OTR) 值最小, 为 0.725 cc/m²-day (原膜

为 $130\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$)。

【关键词】磁增强等离子体 氧化硅 连续制备 高阻隔薄膜

1 引言

在普通的包装材料表面沉积一层纳米级氧化硅薄膜,可以大大提高薄膜的阻隔性能,而且镀层氧化硅薄膜具有耐酸碱、耐摩擦、可微波加热、透明度高优点,在多个领域有着广泛的应用前景。等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备氧化硅薄膜具有沉积温度低、绕镀性好、薄膜与基体结合强度高、设备操作维护简单、工艺参数调节方便灵活、薄膜厚度和成分结构可控制等特点,且由于制备过程为高真空环境,沉积薄膜具有质量高、杂质少、性能好等优点^[1-3]。

磁增强等离子体就是在电极之间产生的等离子体区域添加平行(或垂直)于电场方向的磁场,带电粒子在磁场中运动时受到洛仑兹力的作用,使其运动方式变为螺旋运动,延长电子被电场加速的时间和穿越等离子体区域的路径长度,同时增加带电粒子与中性粒子的碰撞几率,提高等离子体相中气体的电离率。这种通过外加磁场增强产生的高密度等离子体与没有磁场作用的等离子体相比,具有更高的电离率、低的电子温度和高的离子密度,可以大大提高 PECVD 的镀膜速率。

本文在 PECVD 技术基础上,加磁场约束等离子体,提高单体的离解率和等离子体密度以达到提高薄膜沉积速率,并研究了放电混合气体的比例和功率对沉积薄膜的阻隔性能影响。实验中采用红外光谱图分析了不同条件下沉积薄膜的结构成分、用原子力显微镜(AFM)表征薄膜的表面形貌,进而得到薄膜的阻隔性能与沉积条件的关系。

2 实验

2.1 实验设备

图 1 为实验装置原理图。在圆筒形真空中,用四根平行的不锈钢滚筒作为放电电极。外加磁场在电极之间形成平行于电场的闭合磁路。采用交流电源作为等离子体产生电源。真空室本底真空度 $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,通过气体流量质量控制器来调节气体流量。采用六甲基二硅氧烷(HMDSO)和氧气作为沉积氧化硅薄膜的前驱气体。通过改变制备薄膜时的功率、氧气单体比例、膜移动速度等参数来控制镀膜厚度,并检测镀膜成分、表面形貌及阻隔性的变化。实验分为静态实验和动态镀膜实验两部分,静态实验中 PET 薄膜静止,粘贴 KBr 压片以检测镀膜红外谱图的变化,动态

镀膜实验中所制备的薄膜样品检测薄膜的阻隔性和表面形貌。

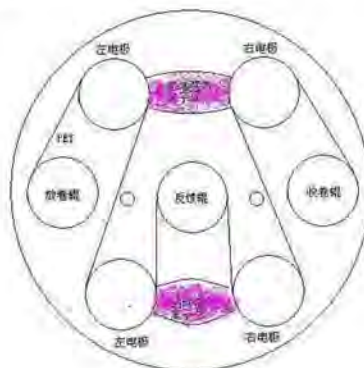


图 1 实验装置原理图

2.2 镀膜的表征方法

用日本岛津公司 FTIR-8400 型傅立叶红外光谱仪对薄膜的化学组成进行分析;用本原纳米仪器公司 CSPM4000 原子力显微镜(AFM)检测薄膜的表面形貌;用美国 Illinois 8001 氧气透过率测试仪检测薄膜的透氧率(OTR, oxygen transmission rate)。

3 结果与讨论

3.1 FTIR 检测与分析

通过静态实验检验装置在辊电极纵向镀膜的均匀性。将 KBr 压片依次贴在辊电极从真空室的最里端到最外端的位置,高度在两个辊电极距离最近的高度上。如图 2 中 left1-4 对应左上电极上从里到外四个位置上的 KBr 压片的红外图;而 ring1-4 对应右上电极。

图 2 是在电压 1200V,氧气和单体比例(O^2/HMDSO)为 2:1 的放电条件下得到的存在性实验的红外谱图。从图中可以看出在 1072cm^{-1} 附近出现了 Si-O-Si 基团的非对称伸缩振动峰,在 808cm^{-1} 出现了 Si-O-Si 基团的对称伸缩振动峰,而说明氧化硅成分的存在[4]。根据红外吸收峰的高度,由图中可以得到在电极各个部分镀层的厚度比较均匀。

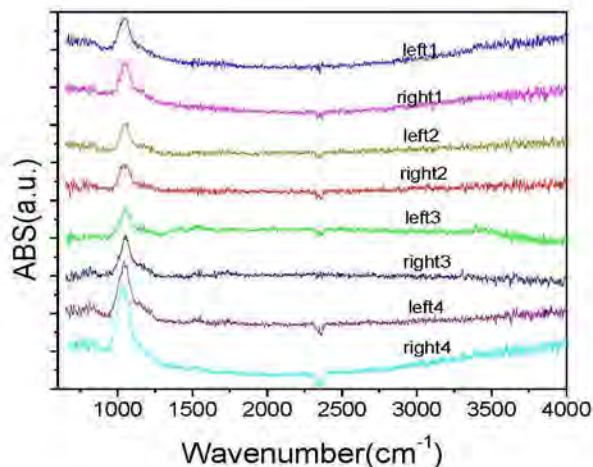


图 2 电极不同位置沉积 SiOx 薄膜红外图

图 3 是在不同电压条件下制备的 SiOx 薄膜的 FTIR 图谱。可以看到，在电压为 1200V 时，FTIR 谱图是最好，此时 Si-O-Si 非对称伸缩振动峰明显，且含有较少的杂质峰，而在电压为 1400V 时，出现了较多的杂质峰，如：在波数 880 cm⁻¹ 还出现了 SiCH₃ 的特征吸收峰^[5]；在电压 1000V 时，氧化硅峰不明显。因此，在电压 1200V 时镀膜的成分最好。

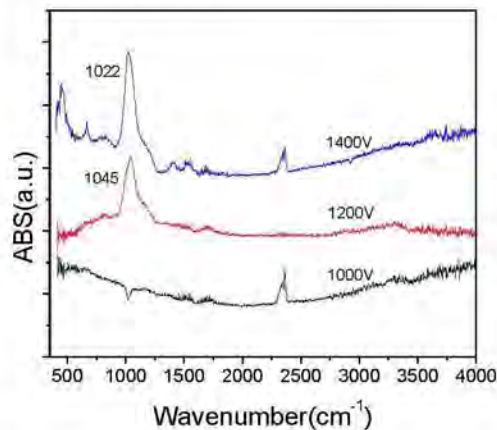


图 3 不同电压条件下沉积 SiOx 薄膜红外图

图 4 是在放电电压 1200V 不同氧气单体比例条件下制得薄膜的 FTIR 图谱。当氧气与单体比例为 0.8:0.4 时，在 1045 cm⁻¹ 波数处得到的 Si-O-Si 非对称伸缩峰，是偏移的氧化硅特征峰；而氧气与单体比例为 0.6:0.6 时，Si-O-Si 非对称伸缩峰存在的同时，还在波数 832 cm⁻¹ 附近出现了 Si-O-Si 的对称伸缩峰，此处有峰表明 SiO_x 中的 x (1<x<2) 值偏小^[6]；取其他氧气与单体比例时无明显的氧化硅特征峰或峰较小。可以认为，单体比例为 0.8:0.4 时镀膜效果较好。

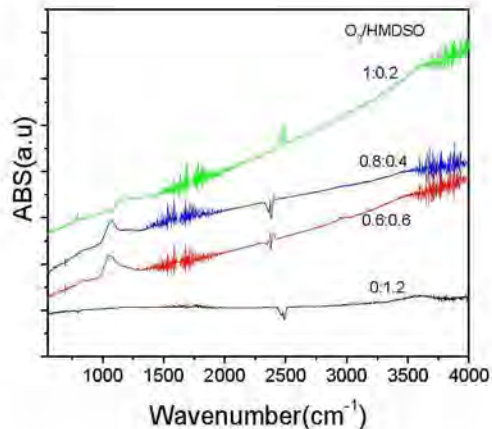


图 4 不同氧气单体比例条件下沉积 SiOx 膜红外图

3.2 阻隔性检测与分析

镀有 SiO_x 涂层的 PET 薄膜阻隔性将会得到大大提高。通过大量实验，我们研究了功率、氧气与单体比例 (O₂/HMDSO) 及镀膜速度等参数对其阻隔性能的影响。

3.2.1 功率对阻隔性的影响

对不同功率下制得的镀 SiO_x PET 薄膜进行了 OTR 测试，如图 5 所示。在单体与氧气的比例 (0.4/0.8) 不变的情况下，随着放电功率从 26W 升高到 121.6W 的过程中，薄膜的 OTR 从 3.57cc/cm²-day 降低到 0.725cc/cm²-day，并趋于稳定 (原膜 OTR 为 130 cc/cm²-day)。

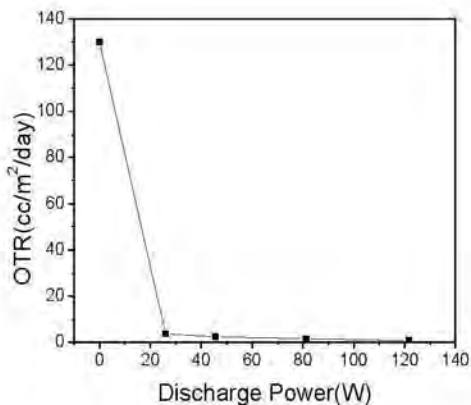


图 5 OTR 随功率变化图

分析原因认为功率越高，导致混合气体的电离率越高，反应进行得越完全，所以 OTR 值出现了降低。而后来趋于平稳是因为功率已使得反应达程度到最

大；同时随着功率的增加，带电粒子对所沉积薄膜的刻蚀作用增强，降低沉积速率^[7]。所以在实验允许的条件范围内，采取合适的功率，可以降低能源损耗和节约实验成本。

3.2.2 氧气与单体比例对阻隔性的影响

从图6可以看出，在功率和总气压保持不变的情况下，随着氧气比例的加重，OTR值出现了先减小后升高的情况。在氧气与单体比例为0.8:0.4，OTR值最低。这说明氧气比例过低或过高都不会使OTR降到最低。因为氧气比例过低时，镀层的成分含大量有机物的 $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ，由于碳的存在不利于薄膜阻隔性的提高，镀膜OTR不可能达到最低值；而当氧气比例过高时，氧气有剩余，薄膜中含有有机组分减少，柔韧性降低，容易产生裂纹，导致镀膜OTR也不能达到最低值^[8]。

3.2.3 镀膜速度对阻隔性的影响

镀膜的厚度与基材的收放卷速度成反比，在放电功率，气压，氧气单体比例等参数相同的条件下，镀膜速度越慢，所沉积的 SiO_x 膜厚度越厚，相应的OTR值也就越小。当厚度达到一定值时，继续增加厚度，OTR值趋于稳定，甚至随厚度增加会有所升高。这是因为 SiO_x 膜较厚时，其脆性增加，且由于内应力的作用容易产生裂纹等缺陷，导致OTR值难以提高^[9]。

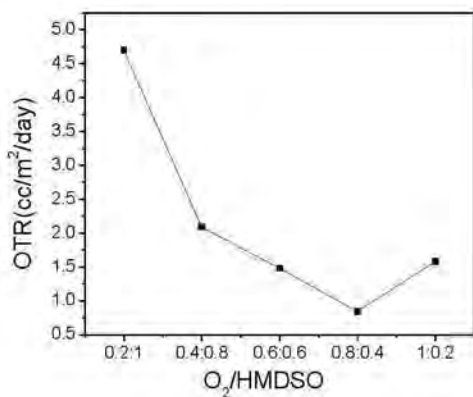


图6 OTR随单体比例变化图

通过大量实验，我们得到在实验条件电压1200V，氧气和单体比例(O_2/HMDSO)为2:1，制得镀 SiO_x PET薄膜氧气透过率(OTR)值最小为 $0.725\text{cc}/\text{cm}^2\text{-day}$ (原膜为 $130\text{cc}/\text{cm}^2\text{-day}$)。

3.3 AFM表面形貌检测与分析

AFM用来表征 SiO_x 薄膜的表面形貌，缺陷和沉积生长的方式等。图7为最佳参数时在PET表面沉积氧化硅的表面形貌图。左图为表面形貌图，右图为立体形貌图。从图上分析可以看出氧化硅镀膜致密、均匀，镀膜是以柱状方式生长，形成网状致密的结构。正是由于这层致密、均匀的镀膜结构，导致了薄膜的OTR值的明显降低。

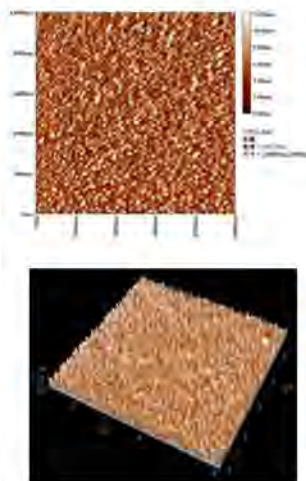


图7 OTR最低时的PET薄膜表面沉积氧化硅的AFM(a)表面形貌图和(b)立体形貌图

4 结论

通过实验得出电压在1200V，氧气与单体的比例(O_2/HMDSO)为0.8:0.4时OTR值最低为 $0.725\text{cc}/\text{m}^2\text{-day}$ ；红外分析显示氧化硅具有较好的化学结构成分；AFM从微观结构分析导致OTR值下降的直接原因是形成了致密、均匀的网状结构。

References (参考文献)

- [1] 赵化侨. 等离子体化学与工艺[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
- [2] 张光华译. 等离子体与成膜基础[M]. 北京: 国防工业出版社, 1994.
- [3] 高德铨. 国外真空卷绕镀膜设备发展现状[J]. 包装工程, 1997, (18): 120-122.
- [4] 陈强, 孙运金, 周美丽等. 等离子体技术制备氧化硅阻隔层薄膜的研究[J]. 包装工程, 2008, 29(10): 8-11, 41.
- [5] R.J. Martín-Palma, R. Gago, V. Torres-Costa, P. Fernández-Hidalgo, U. Kreissig, J.M. Martínez Duart, Optical and compositional analysis of functional $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ coatings on polymers[J]. Thin Solid Films, 2006 (515): 2493-2496.
- [6] A. Bousquet, V. Bursikova, A. Gouillet, A. Djouadi, L. Zajickova, A. Granier, Comparison of structure and mechanical properties of SiO_2 -like films deposited in O_2/HMDSO pulsed and continuous plasmas[J]. Surface & Coatings Technology, 2006 (200): 6517-6521.
- [7] Yves Leterrier, Durability of nanosized oxygen-barrier

- coatings on polymers [J]. Progress in Materials Science, 2003 (48):1-55
- [8] 张军峰, 陈强, 刘忠伟等, 无机氧化硅薄膜制备的原位诊断及薄膜特性研究 [J], 真空科学与技术学报, 2009,(29):72-76
- [9] A. Bieder, A. Gruniger, Ph. Rudolf von Rohr, Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD [J], Surface & Coatings Technology, 2005 (200):928-931

www.spm.com.cn