

新型高阻隔有机氧化硅薄膜制备*

孙运金, 陈 强, 张跃飞, 李朝阳, 付亚波

(北京印刷学院印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京 102600)

摘 要: 采用等离子体化学聚合, 在氧化硅层表面聚合单层甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 改善其脆性, 提高氧化硅薄膜阻隔性能和柔韧性能的研究。通过无机氧化硅层和有机 GMA 层交叠沉积来研究不同沉积参数对薄膜的阻隔性能影响。红外光谱 (FTIR) 分析在 1030 cm^{-1} 和 1730 cm^{-1} 处出现硅氧和羰基特征峰表明沉积薄膜为氧化硅和 GMA。通过透氧性能测试 (OTR) 表明, 沉积薄膜叠合顺序为氧化硅/GMA/氧化硅并且叠合六层时阻氧性最好, OTR 为 $0.125\text{ (mL/m}^2\cdot 24\text{ h)}$ (原膜为 $130\text{ (mL/m}^2\cdot 24\text{ h)}$)。表面形貌分析表明薄膜由表面粗糙度较高的氧化硅层和粗糙度较低的有机 GMA 混合叠加在一起, 并进一步从表面形貌角度说明三层叠合时, 薄膜 OTR 较好的原因。按照 GB/T 10004-1998 标准, 采用 CPP 为内封层, 湿式复合工艺实验表明, 复合薄膜的热封层良好、机械性能好。

关键词: 有机无机交叠; 氧化硅; 阻隔性能; AFM

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2008)02-0046-04

Preparation of a new high-barrier organic SiO_x thin films

SUN Yun-jin, CHEN Qiang, ZHANG Yue-fei, LI Chao-yang, FU Ya-bo

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

Abstract: Introducing the plasma polymerization with GMA (glycidyl methacrylate) used as a single layer, the GMA was polymerized on the surface of SiO_x layers to modify the fragility so as to improve the barrier property and flexibility of SiO_x thin films. The inorganic SiO_x layers and organic GMA layers were then deposited alternately to investigate the effects of different deposition parameters on the barrier property of the inorganic SiO_x thin films. The results of infrared spectrum analysis by FTIR-8400 showed that the silica-carbonyl characteristic peaks are found at 1030 cm^{-1} and 1730 cm^{-1} , separately, which prove that the thin film deposited is of both SiO_x and GMA. Moreover, the OTR (oxygen transmission rate) testing results showed that there is a best antioxidation property of the thin film deposited if it is laminated in SiO_x -GMA- SiO_x order and the total number of layers laminated is six, where the OTR changes to $0.125\text{ mL/m}^2\cdot 24\text{ hr}$ from $130\text{ mL/m}^2\cdot 24\text{ hr}$. Surface morphological analysis showed that the thin film is actually a laminated combination of highly coarse surface silica layers with lowly coarse surface GMA layers, thus explaining further why the thin film has a better OTR if it is laminated by three layers. According to the National Standard GB/T 10004-1998, the test results of wet composite process showed that the composite thin films have good heat sealing layers with high mechanic properties if using co-polypropylene as inside sealing layer.

Key words: organic/inorganic layers' lamination; silicon oxide; barrier property; AFM (atomic force microscopy)

PET 薄膜由于本身具有良好的透光性、绝缘性、化学稳定性和较强的机械性能被广泛用于各类包装材料, 特别是在食品包装中广泛用于各种复合材料的基膜。如复合增强薄膜、多层复合抗菌、铝箔复合类包装薄膜等。在 PET 基材表面

沉积氧化硅薄膜作为高阻隔材料目前引起包装领域生产厂家的注意。其主要原因为氧化硅作为无机材料具有良好的耐酸碱性能、耐磨性能、良好的透光性和极好的阻湿阻气性能。早在上世纪八十年代, 德国、日本、美国就开始从事氧化硅阻

收稿日期: 2007-09-16

作者简介: 孙运金 (1982-), 男, 山东省营南县人, 硕士生。 联系人: 陈强, 教授。

* 基金项目: 本课题受北京市市属高等学校人才强教计划 PHR (IHLB2005001) 和北京印刷学院大学生研究计划 (LG2007-25) 资助。

隔薄膜的研究。到目前为止,此类阻隔薄膜主要用于食品、药品和化妆品的保值保鲜包装。但氧化硅薄膜作为类玻璃无机材料,存在固有的脆性,这严重阻碍其发展和应用领域^[1]。如果能在脆性无机材料表面复合有机材料,利用有机无机两者的优点,将会大大提高薄膜的阻隔性能和应用领域。

本文采用等离子体聚合 GMA 有机层作为改变氧化硅柔韧性能的缓冲层。通过将 5~10 nm 厚的有机层沉积在氧化硅高阻隔层中,在不改变氧化硅薄膜阻隔性的条件下提高氧化硅薄膜的柔韧性能。如图 1 所示为采用多层叠合的工艺过程。在基材 PET 薄膜沉积氧化硅,然后等离子体聚合有机层 GMA。这样在不改变氧化硅薄膜本身性能的情况下可以大大降低氧化硅薄膜的脆性提高其柔韧性能^[2]。本文主要研究了不同的沉积参数对其材料本身阻隔性能的影响,并对薄膜的结构进行了初步的探讨。

其原理图如下:

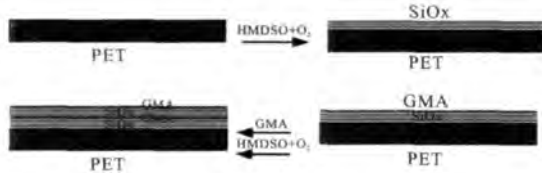


图 1 无机-有机高阻隔叠合层示意图

Fig.1 Schematic of high-barrier lamination of organic/inorganic layers

1 实验设置

实验装置采用电容耦合等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术。射频电源频率为 13.56 MHz,功率范围为 0~300 W。上下电极的距离为 50 mm,电极直径为 250 mm,采用 8 升机械泵抽至本底真空为 1.0 Pa。

在氧化硅的沉积中,以六甲基二硅氧烷 (HMDSO,纯度为 98+%,无色液体,百灵威)为沉积氧化硅的反应先驱物,氧气为氧化性气体来沉积氧化硅薄膜层;在有机薄膜的聚合中,甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA,分子量 142.16,无色液体,百灵威)为单体。单体的输入采用氩气为载气,氩气的流量为 10 sccm,且加热到 80℃,以保证单体输入。

实验中我们选用聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、载玻片、溴化钾压片作为实验基材。在进行热复合测试时,热封层为流延聚丙烯 (CPP)。红外分析采用日本岛津 FTIR-8400 (波长范围:4000 cm⁻¹~400 cm⁻¹,扫描步数为 4 cm⁻¹),分析薄膜

的结构成分;透氧测试采用 8000 型透氧仪 (Illinois, USA)。测量范围 0.008~432,000 mL/m²·d。测试面积 50 cm²。试样尺寸:100 mm,厚度<1.27mm,测试条件:23℃,RH/N₂+O₂=50%。原子力显微镜扫描样品的表面形貌 (atomic force microscopy, CSPM4000,本原纳米仪器公司,测试模式为 tapping mode)

2 实验结果与讨论

2.1 FTIR

图 2(a)为沉积单层 GMA 的红外吸收图谱随放电功率的变化关系。图中所示 1730 cm⁻¹对应 C=O 基团,1150 cm⁻¹对应 C-O 伸缩振动峰,2900 cm⁻¹对应 CH₃ 基团。在较低放电功率下,薄膜中含有较高的 C=O 双键基团,和较多的 C-O 基团;当功率升高时 (>10 W),C-O、C=O 基团强度降低较大,同时 CH₃ 基团消失,说明薄膜的厚度明显降低。这表明较低的功率有利于聚合 GMA 有机薄膜。高功率可能引起等离子体的刻蚀,不利于薄膜的聚合。另外,氩气等离子体将会打开 GMA 中的醚键和环氧键,而保留大部分的羰基,打开的醚键和环氧键有利于与后面的 HMDSO 等离子体相中的 Si-O 和 Si-CH₃ 基团生成 C-O-Si 共价键,增强有机层和无机层的结合强度^[4]。

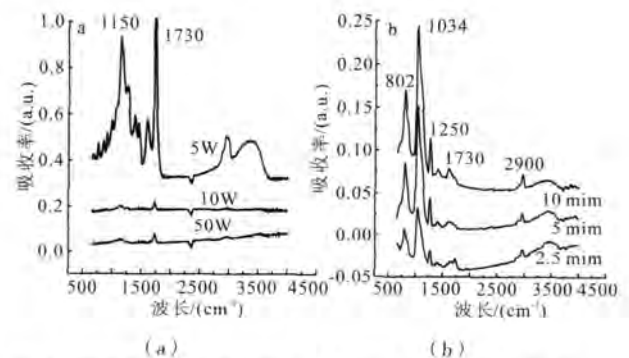


图 2 薄膜的红外光谱分析 a-单层 GMA (氩气流量为 10 sccm, 时间为 10 min); b-SiO_x/GMA/SiO_x (改变第三层即氧化硅沉积时间,第一、二层沉积参数不变)

Fig.2 Infrared spectrum analysis of thin films: a) single GMA layer (argon flowrate=10sccm, deposition time 10min); b) SiO_x/GMA/SiO_x (depositing time for 3rd layer is variable while the rest keep constant)

图 2 (b) 为沉积三层 SiO_x/GMA/SiO_x 红外光谱图。其中第三层氧化硅沉积时间是变化的。曲线所示 802 cm⁻¹ 对应 Si-O-Si 摇摆振动峰,1034 cm⁻¹ 对应其伸缩振动峰,随氧化硅沉积时间的延长,强度明显增强。1250 cm⁻¹ 对应 Si-CH₃ 和 2900 cm⁻¹ 分别对应 CH₃ 伸缩振动峰,此峰可能来自氧化硅单体 HMDSO 没有完全氧化硅而留下的碳氢化合物或者 GMA 沉积薄膜的杂质。而 1730 cm⁻¹ 明确表

明羰基的存在,此峰为 GMA 有机层的特征峰,说明不管沉积氧化硅的沉积时间长短,GMA 层的强度和厚度都不会发生变化,表明了薄膜的结构为无机-有机不同沉积层叠加后各层不同的特色基团的混合结构。

2.2 阻隔性能分析

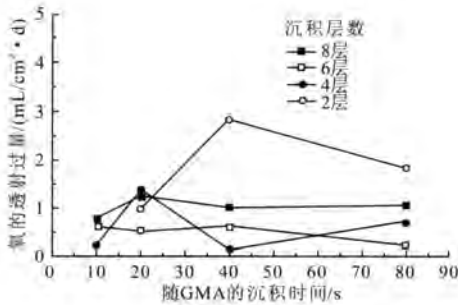


图 3 无机-有机叠合层 OTR 随 GMA 沉积时间的变化并保持氧化硅层的沉积参数不变

Fig.3 Oxygen transmission rate after lamination of organic/inorganic layers vs. depositing time(deposition parameters of SiO₂ layers keep constant)

图 3 为不同无机-有机叠合层数的 OTR 随 GMA 有机层沉积时间的变化。图 3 中曲线表明沉积层数分别为一到八层时,OTR 值随 GMA 沉积时间的延长而呈降低趋势。GMA 的放电沉积时间从 10 s 延长至 80 s 过程中,OTR 从原膜的 135 mL/m²·d 急剧降低到 1.0 mL/m²·d 左右,两层叠加时,OTR 值较高,其原因为起主要阻隔作用的氧化硅层的厚度没有变化,只是改变了 GMA 有机层的放电时间。四层叠合时,OTR 在 0.5 mL/m²·d 附近波动;而六层和八层叠合薄膜随 GMA 沉积时间的延长,其 OTR 值变化不大,一直比较稳定为 0.5 和 1.0 mL/m²·d。其中六层叠合薄膜在 GMA 沉积时间为 40 s 时达到最低为 0.125 mL/m²·d。由此可看出薄膜叠加层数越多,叠合的氧化硅阻隔薄膜越致密,大大减少了氧化硅中引起透气透水的缺陷和针孔的密度,从而使得薄膜的 OTR 值更稳定。但薄膜叠加到一定程度后,并不是叠加层数越多,阻隔效果越好,其原因是叠合厚度越高,镀膜密度变小,由于自身的缺陷对透氧透水的影响会更加明显。因此,六层薄膜叠加时,沉积薄膜的阻隔性能较好。

2.3 表面形貌分析

图 4 为不同叠合层数的沉积薄膜的 AFM 表面形貌图。在 PET 表面沉积一层氧化硅(如图 4a),由于基材表面不平整和杂质的存在导致沉积氧化硅薄膜含有较大的突起,同时氧化硅层表面含有杂质缺陷导致涂层透水透气较多;在此基

础上沉积一层有机缓冲层 GMA(如图 4b),沉积层表面较平整,填补了和覆盖了原来的突起和微孔,在一定程度上减少了气体和水汽的透过;如果再沉积一层氧化硅阻隔层(如图 4c),薄膜的表面突起变小,密度更大,但与前两层(氧化硅+GMA)叠加后组成的复合层的氧气和水汽的透过率会进一步降低。在一定程度上多层叠加沉积的薄膜,这种引起透水透气的微孔大小和密度将会进一步降低,从而阻隔效果更好,这与 OTR 测试的结果一致。

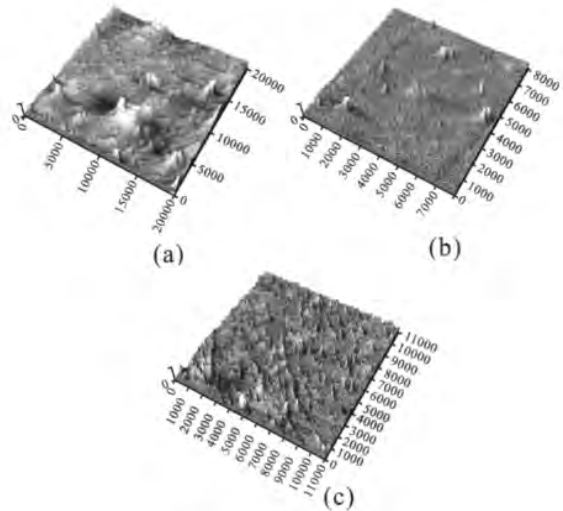


图 4 有机-无机叠合层的 AFM:(a) SiO_x, (b) SiO_x+GMA, (c) SiO_x+GMA+ SiO_x

Fig.4 AFM images of laminated organic/inorganic layers: (a)SiO₂; (b)SiO₂+GMA;(c)SiO₂+GMA+ SiO₂)

2.4 复合强度分析

表 1 无机-有机复合薄膜的复合强度测量

Table 1 Composite strength after lamination of organic/inorganic layers

薄膜类型	强度 N/15 mm	柔韧性
PET/ CPP	8.496	优良
PET/SiO ₂ /CPP	1.704	差
PET/SiO ₂ /GMA/ CPP	5.874	优良

复合胶粘剂为 UK2850 和 UK5000,溶剂为醋酸乙酯或丙酮,薄膜复合后在 50 ± 5 环境中熟化 72 h。测量结果如表 1 所示。空白薄膜与内封膜复合后的复合强度最大,而氧化硅与内封膜的复合强度最小。根据 GB10004-1998 和 GJB4122-2000 软质复合塑料材料剥离实验方法和耐蒸煮复合膜、袋标准,内层的剥离强度 4.5 N/15 mm,外层的剥离强度 3.0N/15 mm。由此看出氧化硅薄膜经过掺杂有机层之后,不但提高了薄膜的阻隔柔韧性能,也提高了薄膜的复合强度。

3 结论

本文通过将无机 - 有机叠加复合, 即在无机氧化硅薄膜表面聚合 GMA 有机层来改变薄膜的柔韧性、阻隔性和机械性能。FTIR 表明 PET 薄膜表面等离子体沉积无机氧化硅薄膜和有机 GMA 薄膜。OTR 分析发现叠合层数越多其阻隔性能不一定越好。原因可能是氧化硅薄膜与有机层共同作用的效果。研究发现沉积六层时, GMA 沉积时间为 40 s 时, 阻隔性能较好为 $0.125 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{d}$ 。表面形貌分析从表面形貌的角度进一步表明了沉积层的复合叠加结构与阻隔性内在关系。复合性

能测试表明经过添加有机层后, 薄膜的复合强度和柔韧性大大提高, 满足国家标准的要求。

参考文献

- [1] Zou X P, Kang E T, Neeh K G, et al. [J]. polymer, 2001,42:6409-6418.
- [3] Wu J Z, Kang E T, Neeh K G, et al. International Journal of Adhesion & Adhesives[J]. 2000,20:467-476.
- [4] Li Chi-Lan, Tu Chen-Yuan, Huang Jiun-Shiung, et al. [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201:63-72.
- [5] Hsueh Chan-Li, Peng Yu-Jen, Wang Cheng-Chien et al. [J]. Journal of Membrane Science, 2003, 219:1-13.

东北大学第五期《真空技术》培训班招生通知

应广大学员强烈要求, 东北大学将于 2008 年 5 月 17 日 ~ 25 日举办全新改版的第五期《真空技术》培训班。现面向全国招生。

自 1958 年创办全国第一个真空技术及设备本科专业以来, 东大真空现已成为全国唯一的具备本、硕、博士学位授予权和博士后流动站的真空特色专业。作为中国真空人才的摇篮地, 东大真空一直密切关注真空行业整体发展的原动力, 致力于推动我国真空专业人才的培养和提高。

东北大学在沈阳已成功举办了四期《真空技术》培训班, 由杨乃恒、刘玉岱、巴德纯、徐成海等知名教授分多个单元领衔讲授了真空技术的全部课程。短短几天的集中授课, 受到了来自全国各地的学员的热烈欢迎。学员普遍反映培训班时间集中、收效大、信息量多、实用性强, 而且东北大学美丽的校园环境和浓郁的学术氛围, 给学员们留下难忘的印象。许多学员要求将培训班时间延长, 甚至还有学员连续多次参加培训班。

在历次成功举办的基础上, 通过对毕业学员的问卷调查和电话回访, 现从第五期起, 对《真空技术》培训班进行改版, 将培训时间延长至九天, 加设了真空实验环节的教学(实验室小班授课), 同时提升真空技术培养的广度和深度, 在课程设置和内容安排上采取更为实用和贴切的措施, 以取得更好的培训效果。学员学习结束经考试合格后, 颁发由中华人民共和国人事部监制的《继续教育证书》。

强大的师资力量:全部课程由东北大学具有多年授课经验的教师担当。由杨乃恒、刘玉岱、巴德纯、徐成海等知名教授领衔主讲, 并由张以忱、张世伟、王晓冬副教授和王庆、孙丽娜、岳向吉等青年教师组成强大的讲师团。

全部授课分为十六个单元:(1)(杨乃恒)真空技术发展概况;(2)(孙丽娜)真空工程理论基础;(3)真空系统设计;(4)(巴德纯)清洁真空获得设备;(5)(张以忱)低真空获得设备;(6)(张以忱)中真空获得设备;(7)(杨乃恒)高真空与超高真空获得设备;(8)(张世伟)真空测量;(9)(刘玉岱)真空检漏;(10)(王晓冬)真空冶金设备;(11)(张以忱)真空镀膜(一);(12)(张世伟)真空镀膜(二);(13)(徐成海)真空冷冻干燥技术;(14)(王庆)真空设备的自动化控制;(15)(张以忱)真空材料与真空卫生;(16)(岳向吉)真空实验: 检漏操作、镀膜机操作、真空获得、真空测量。

教材选用:(1)《真空技术》(2006.9 出版);(2)《真空镀膜技术》;(3)《真空低温技术及设备》。并有十余种专业教材供参考。

联系人:刘先生; **授课地点:**东北大学校内机电学馆。 Tel: (024)83676945, 83680473, 83687618;

Fax: (024)83680450。 E-mail: NVacuum@163.com; 网站: <http://www.NVacuum.com.cn>

欢迎登陆网站或致电秘书处, 获取详细资料。

(东北大学真空与流体工程研究中心)