

微波 PECVD 技术制备高阻隔 PET 复合薄膜研究

印莲华^{1*} 刘忠伟²

(1. 上海出版印刷高等专科学校 上海 200093; 2. 北京印刷学院等离子体物理与材料研究室 北京 102600)

Preparation of High Barrier PET Composite Thin Films by Microwave PECVD Technology

YIN Lianhua^{1*}, LIU Zhongwei²

(1. Shanghai Publishing and Printing College, Shanghai 200093, China; 2. Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract In this paper, a high barrier film of a certain thickness was deposited on the surface of the PET substrate to improve the barrier performance of PET films. The microwave PECVD technology was used to deposit SiO_x and DLC barrier films on PET substrates. The differences in structure, microstructure, and barrier properties of deposited films with different monomer ratios were studied, and the barrier properties of SiO_x/PET and DLC/PET composite films were compared. The results indicate that the different monomer ratios significantly affect the structure, microstructure, and barrier properties of SiO_x and DLC films. Under certain process conditions, both SiO_x and DLC films can fully exert their respective barrier effects, reducing the oxygen (O_2) transmittance of PET materials. DLC thin films were prepared using a mixture of acetylene (C_2H_2) and argon (Ar) gas. A small amount of Ar was beneficial for the dissociation of reactive monomers, while the etching effect on the surface of the film was weak. The film deposition speed was fast, and the surface particles were dense, which could effectively block gas permeation. The oxygen gas permeability of the DLC/PET composite film prepared can be as low as $0.58 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$, far lower than the $130 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$ of unmodified PET film. SiO_x thin films were prepared using hexamethyldisiloxane (HMDSO) and oxygen (O_2) as reaction monomers. When the O_2 ratio was high, the bonding of silicon (Si) and oxygen (O) elements in the films tended towards a mesh-like and cage-like structure, increasing the difficulty of gas diffusion. The oxygen transmittance of the SiO_x/PET composite film prepared can be as low as $3.69 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$. This study proposes the application of microwave PECVD technology to deposit barrier SiO_x and DLC barrier films on PET substrates, providing useful references for the production process of high barrier PET composite films.

Keywords Microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, Barrier performance, Silicon oxide, Diamond-like carbon, Polyethylene terephthalate

摘要 文章通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基底表面沉积一定厚度的高阻隔薄膜,改善 PET 材料阻隔性能。采用微波等离子体化学气相沉积(PECVD)技术在 PET 基底上沉积氧化硅(SiO_x)和类金刚石(DLC)阻隔薄膜,研究不同单体比例制备的薄膜结构、微观形貌和阻隔性能有何异同。结果表明单体比例的不同,显著影响 SiO_x 和 DLC 薄膜的结构、微观形貌和阻隔性能。一定工艺条件下, SiO_x 和 DLC 薄膜均能充分发挥各自的阻隔作用,降低 PET 材料的氧气(O_2)透过率。采用乙炔(C_2H_2)和氩气(Ar)混合气体制备 DLC 薄膜,少量 Ar 有利于反应单体离解,同时对薄膜表面刻蚀作用较弱,薄膜沉积速度快,表面颗粒致密,可有效阻挡气体渗透,制得的 DLC/PET 复合膜的氧气透过率可低至 $0.58 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$,远低于未表面涂布改性 PET 薄膜的 $130 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}$ 。以六甲基二硅氧烷(HMDSO)和氧气(O_2)为反应单体制备 SiO_x 薄膜, O_2 比例较高时,薄膜中的硅(Si)、氧(O)元素的键合趋于网状结构和笼状结构,增加了气体的扩散难度,所制备的 SiO_x/PET 复合膜氧气透过率可低至

收稿日期: 2024-05-27

基金项目: 上海市教育发展基金会和上海市教育委员会“晨光计划”项目(19CGB11)

* 联系人: E-mail: ylh0414@126.com

3.69 mL·m⁻²·d。研究提出的利用微波 PECVD 技术在 PET 基底上沉积阻隔性 SiO_x 或 DLC 阻隔薄膜,可为高阻隔 PET 复合薄膜的生产工艺提供有益的参考。

关键词 微波等离子体增强化学气相沉积 阻隔性能 氧化硅 类金刚石 聚对苯二甲酸乙二醇酯

中图分类号:O646.9

文献标识码:A

doi: 10.13922/j.cnki.cjyst.202405017

PET 具有优良的耐化学性、重量轻、不易破碎、携带方便等特点,使用过后仍可以回收再造,是一种经济便捷、可循环使用的包装材料,常用于食品、饮料和药品包装^[1-2]。与此同时,包装材料需要具有较好的气体阻隔性能,以保证包装内产品不会发生变质,PET 材料虽有一定的阻隔性能,仍不足以满足特殊食品、药物等产品储存的阻隔要求^[3]。为了改善 PET 材料阻隔性,拓宽 PET 材料在包装领域的应用范围,国内外学者开展了大量有关 PET 阻隔改性研究。目前报道的阻隔改性方法主要有表面蒸镀、共混改性、多层复合薄膜改性、纳米材料改性以及表面涂层改性等^[4]。

利用等离子体化学气相沉积技术(PECVD)在 PET 包装材料表面沉积一层或多层高阻隔薄膜,可有效地提高气体阻隔性能,该方法效率高、成本低,被认为是表面涂布改性的良好解决方案^[5-6]。李景等^[7]利用偏压/射频耦合 PECVD 在 PET 筒内壁沉积 DLC 薄膜,O₂ 阻隔率可提高 80 倍,但沉积速率相对较低。董茂进等^[8]利用卷对卷中频 PECVD 系统在 PET 基表面沉积 SiO_xC_yH_z 薄膜,其水蒸气透过率可低于 1×10⁻² g·m⁻²·d。JEONG C H 等^[9]采用传统的射频平面电感耦合(ICP)等离子体驱动模式在聚合物基底沉积 SiO₂ 作为扩散屏障,使得 PET 水蒸气透过率从 54.1 g·m⁻²·d 降低至 0.3 g·m⁻²·d。Bahroun K 等^[10]采用 PECVD 工艺在 PET 基底表面无机阻隔层(SiO_x)和有机中间层(SiOCH)的双层阻隔结构,双层结构分别采用脉冲微波(MW)和电容耦合(CCP)等离子体驱动模式,发现涂敷改性后的 PET 薄膜 O₂ 透过率从 68.51 mL·m⁻²·d 降低至约 1.43 mL·m⁻²·d,同时发现 SiOCH 有机中间层表面形貌对 SiO_x 无机阻隔层阻隔性发挥有较大影响。Nakaya M 等^[11]通过 CCP-PECVD 技术在 PET 包装瓶内涂覆 DLC 薄膜,研究电源频率对薄膜沉积和性能的影响,发现同等条件下较低的电源频率激发高电子密度和离子冲击,使 DLC 结构更为致密,从而获得较高的气体阻隔性能。Dangnan F 等^[12]通过微波 PECVD 技术在聚合物表面涂覆 DLC 薄膜,成功将聚合物水蒸气阻隔率改善了约 70%,同时还发现

氮(N)元素的掺杂显著影响薄膜性能。Alizadeh P 等^[13]通过脉冲微波 PECVD 技术在 PET 表面沉积 SiO_x 和 SiOCH 涂层,发现单体比例是影响薄膜沉积速率的重要影响因素,SiO_x 涂层阻隔性能明显优于 SiOCH 涂层。

以往的研究证实 PECVD 技术在聚合物基底表面沉积 SiO_x 或 DLC 薄膜可明显改善阻隔性能,同时等离子体驱动电源频率、反应单体比例等参数对薄膜沉积和性能有明显影响,但对阻隔薄膜沉积和性能比较研究较少。微波驱动的等离子体源,可产生高密度等离子体,有利于薄膜高速沉积,有利于未来的工业生产效率^[14-15]。本文以 12.5 μm 厚的 PET 薄膜为基底,通过微波 PECVD 技术在其表面沉积一定厚度的 SiO_x 和 DLC 薄膜,在一定制备工艺下,当反应单体比例调节至合适参数,PET 复合薄膜氧气透过率可由空白 PET 薄膜的 130 mL·m⁻²·d 降低至 0.58 mL·m⁻²·d,该研究发现可为高阻隔 PET 复合薄膜制备技术的开发提供有益参考,也为实现高阻隔 PET 材料工业化规模的生产,提供更多可能的技术路线。

1 实验

1.1 微波 PECVD 沉积设备

本文采用的微波 PECVD 沉积设备由微波传输系统、真空抽取装置、进气系统及循环冷却装置构成,图 1 为微波 PECVD 沉积设备示意图。其中,微波传输系统由微波源和传输天线组成,微波源(德国 MUEGGE 公司)的工作频率为 2.45 GHz,由矩形波导管传播,经模式转换器后转变为圆波导,在谐振腔内激发气体放电产生等离子体,传输天线为圆柱状,由直径为 Φ12 mm 的铜管和二个同心但不同直径的石英管(铜管内直径 Φ6 mm,铜管外直径 Φ13 mm)组成。真空系统包含机械泵(上海慕泓真空设备有限公司)和真空计(北京泰科诺科技有限公司)。进气系统包含进气管道(内石英管)及流量控制模块(美国 MKS 公司)。循环冷却装置为冷风式工业冷水机(北京九州同城科技有限公司),水温控制的范围是 16℃-24℃。

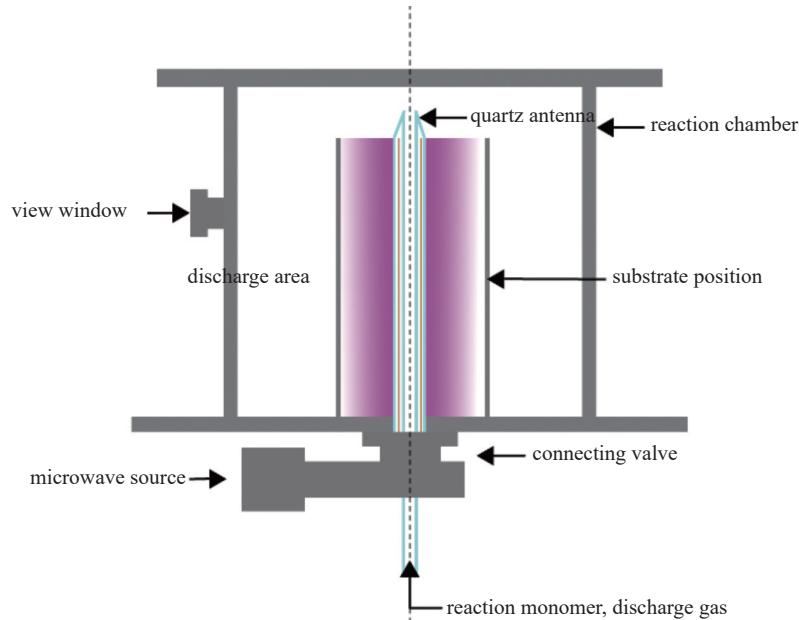


图1 微波 PECVD 沉积设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of microwave PECVD deposition equipment

1.2 实验过程

微波 PECVD 薄膜沉积工艺包括“清洁试验空间-试样准备-沉积-取样”几个步骤,按具体如下流程进行:

- (1)清洁。用细砂纸清理沉积腔室和石英天线后,再用酒精进行擦净,避免杂质干扰。
- (2)试样准备。准备大小合适的 PET(厚度 12.5 μm)薄膜样品,用无纺布擦净。
- (3)预处理及薄膜沉积。将反应腔室抽真空至本底气压(4.0 Pa), Ar(纯度 99.999%)放电预处理 10 s。气压稳定后,按表 1 所示参数,分别通入反应单体待气压稳定后,开始薄膜沉积并观察放电稳定性,记录实验过程各项参数,直至沉积结束。其中,用于 SiO_x 薄膜沉积的反应单体为硅源 HMDSO(纯

度 99.999%)和 O₂(纯度 99.9999%), DLC 薄膜沉积的单体为碳源 C₂H₂(纯度 99.999%)和放电 Ar(纯度 99.999%)。

(4)取样。封装好样品,以备后续测试使用。

1.3 薄膜表征

采用 Thermo SCIENTIFIC 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对 SiO_x 薄膜进行结构分析,测试样品基底为透明溴化钾(KBr)压片,测试波数范围是 4000 ~ 400 cm⁻¹,分辨率为±4 cm⁻¹;

X 射线光电子能谱(XPS)测试使用 AXIS Ultra 设备(英国 Kratos 公司),使用带单色器铝靶 X 射线源,功率 225 W,为避免污染,所有样品均采用 Ar 离子对样品表面剥离处理。

薄膜微观形貌采用美国 Veeco DI INNOVA 系列原子力显微镜(AFM)表征。薄膜样品沉积基底为单晶硅(Si)片,测试在大气环境中开展,采用轻敲模式,探针弹性模量为 300 kHz,扫描速率为 1024 μm/s,扫描频率为 1 Hz,扫描区域为 2 μm×2 μm。

薄膜厚度采用 Veeco dektak150 表面轮廓仪进行测量。薄膜样品沉积基底为贴附有聚酰亚胺胶带的载玻片(帆船牌,厚度 1 mm-2 mm,面积 25.4×76.2 mm),每个样品的扫描长度为 1000 μm,扫描时间是 20 s,测量厚度的最大范围为 65.5 μm。选取沿样品径向分布的三个固定位置,取平均值作为样品

表 1 预处理及薄膜沉积工艺参数

Tab. 1 Pretreatment and thin film deposition process parameters

工艺	参数	数值
预处理	连续微波功率	400
	处理时间	10 s
	脉冲微波功率	1500 w
	占空比 (t _{on} :t _{off})	4:40 ms
薄膜沉积	单体	V _{C₂H₂} :V _{Ar} 1:1, 1:6
		V _{O₂} :V _{HMDSO} 1:2, 2:1
	气体压强	20 Pa

薄膜的厚度测量结果;

通过 MOCON 氧气透过仪测试薄膜氧气透过率。测量时,测试腔内将待测薄膜分为上下两个密封空间,分别通入纯度为 99.999% 的氮气(N_2)和 99.9% 的氧气(O_2),通过传感器探测 N_2 中 O_2 的含量,由此判断薄膜的透气性能。测试样品面积 50 cm^2 ,温度 $23\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 0%。

2 结果与讨论

2.1 薄膜成分

为研究不同单体比例下沉积的薄膜结构有何异同,首先利用傅里叶红外光谱 (FTIR) 分别对 DLC 薄膜和 SiO_x 薄膜进行结构分析。图 2(a) 是不同单体比例 ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) 制备的 DLC 薄膜对应的 FTIR 图。图谱显示在 1100 cm^{-1} 波数左右观察到对应直链 C-C 键和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHR}$ 伸缩振动特征峰,在 $2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,观察到对应 CH_x 基团伸缩振动特征峰。对 $2800\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的特征峰进行分峰拟合分析,结果如图 2(b)、图 2(c) 和表 2 所示,表明实验沉积的 DLC 薄膜中碳(C)、氢(H)元素键合主要是以 sp^2 , sp^3 杂化的形式存在,放电气体 Ar 比例较高时, DLC 薄膜中 sp^3 杂化的含量也增加,由于 Ar 放电可辅助 C_2H_2 电离或离解,反应单体活性增强,使薄膜中 sp^3 含量有所增加。图 3(a) 是不同单体比例 ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{HMDSO}}$) 制备的 SiO_x 薄膜所对应的 FTIR 谱图。图谱显示当单体比例 ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{HMDSO}}$) 为 1:2 时,可以观察到 1260 cm^{-1} 处的 SiCH_3 的对称伸缩振动峰,单体比例 ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{HMDSO}}$) 为 2:1 时, 1260 cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失,这是由于反应气体中 O_2 含量增加, HMDSO 单体裂解产生的 C、H 基团氧化程度提高,薄膜中 C、H 元素含量减少, O 元素含量增加,制备的 SiO_x 薄膜纯度提高。此外,观察图中 1034 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 特征峰,单体比例 ($V_{\text{O}_2}:V_{\text{HMDSO}}$) 增加, Si-O-Si 特征峰向高波数方向偏移,这与 SiO_x 薄膜中的结构组分发生变化有关,当薄膜中的主要成分由非对称结构向较为对称的结构转变时, Si-O-Si 特征峰的位置会发生偏移。有研究提出 SiO_x 存在三种不同结构:在 1135 cm^{-1} 处的波峰归因于较大角度的 Si-O-Si 键的伸缩振动,代表笼状结构的 SiO_x ;在 1063 cm^{-1} 处的波峰归因于较小角度的 Si-O-Si 键的伸缩振动,代表网状结构的 SiO_x ;在 1023 cm^{-1} 处的波峰归因于更小角度的 Si-O-

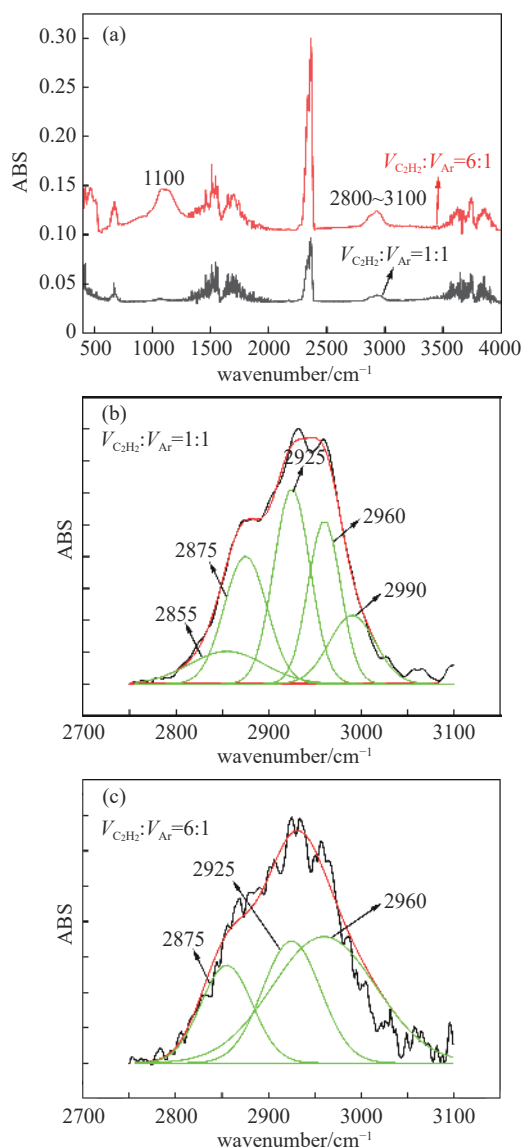


图2 不同单体比例 ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) 制备的 DLC 薄膜 FTIR 分析。(a)不同单体比例 ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) 制备的 DLC 薄膜 FTIR 图谱,(b)单体比例 ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) 为 1:1 时的分峰拟合分析,(c)单体比例 ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) 为 6:1 时的分峰拟合分析

Fig. 2 FTIR analysis of DLC films prepared with different monomer ratios ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$). (a) FTIR spectra of DLC films prepared with different monomer ratios ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$), (b) Peak fitting analysis when the monomer ratio ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) was 1:1, (c) Peak fitting analysis when the monomer ratio ($V_{\text{C}_2\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}$) was 6:1

Si 键的伸缩振动,代表线性或环状结构的 SiO_x ^[16]。依据此研究,对 $950\text{ cm}^{-1}\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Si-O-Si 特征峰进行分峰拟合分析,结果如图 3(b)、图 3(c) 和表 3 所示,结果表明反应气体中氧气含量的增加,网状结构和笼状结构的成分有所增加,而线性结构的成分相对较少,说明薄膜由线性结构转

表2 CH_x 特征峰分峰拟合结果Tab. 2 CH_x characteristic peak sub peak fitting results

单体比例	$sp^3\text{CH}_2$ A1 (2855 cm^{-1})	$sp^3\text{CH}_3$ A2 (2875 cm^{-1})	$sp^3\text{CH}_2$ A3 (2925 cm^{-1})	$sp^2\text{CH}$ A4 (2960 cm^{-1})	$sp^2\text{CH}_2$ A5 (2990 cm^{-1})
$V_{\text{C}_2\text{H}_2} : V_{\text{Ar}} = 1:1$	0.1	0.24	0.3	0.225	0.135
$V_{\text{C}_2\text{H}_2} : V_{\text{Ar}} = 6:1$	0.2	0	0.28	0.52	0

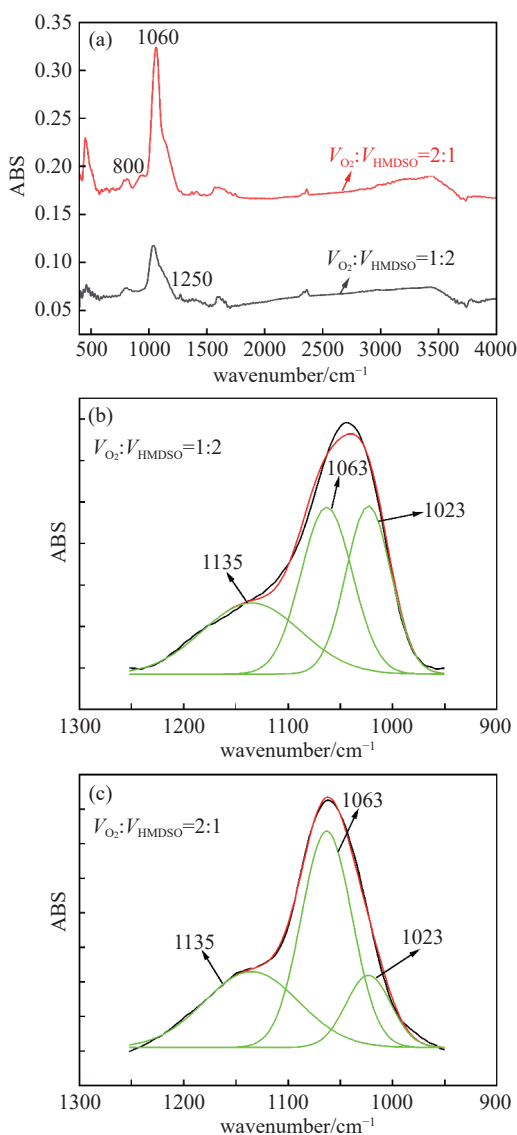


图3 不同单体比例($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$)制备的 SiO_x 薄膜 FTIR 分析。(a)不同单体比例($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$)制备的 SiO_x 薄膜 FTIR 图谱, (b)单体比例($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$)为 1:2 时的分峰拟合分析, (c)单体比例($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$)为 2:1 时的分峰拟合分析

Fig. 3 FTIR analysis of SiO_x films prepared with different monomer ratios ($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$). (a) FTIR spectra of SiO_x films prepared with different monomer ratios ($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$), (b) Peak fitting analysis when the monomer ratio ($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$) was 1:2, (c) Peak fitting analysis when the monomer ratio ($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$) was 2:1

向网状 SiO_x 结构。

为进一步分析薄膜的元素组成和键合方式,分别对 DLC 和 SiO_x 薄膜样品进行 XPS 分析测试,所有测试样品均采用 Ar 离子对样品表面进行剥离处理。图 4(a)是 C_2H_2 和 Ar 比例为 6:1 时制备的 DLC 薄膜 XPS 图谱,结果显示薄膜主要元素成分为 C 元素(含量为 98.96%),另还有极少量的 O、Si 杂质元素。285 eV 附近出现的特征峰为 $\text{C}1s$,研究表明该位置特征峰主要包含 284.8 eV 峰位对应 sp^2 杂化形式的 C 元素,285.3 eV 峰位对应 sp^3 杂化形式的 C 元素以及 287.5 eV 对应的 C、O 元素键合相关的结构^[17-18]。对 $\text{C}1s$ 进行分峰拟合分析,发现 DLC 薄膜中的 C 元素主要是以 $\text{C}=\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{C}(\text{H})$ 键的形式存在(图 4(b)),其中 sp^3 杂化 $\text{C}-\text{C}(\text{H})$ 键对应的波峰面积百分比为 47.8%,与 FTIR 分析结果相符。图 5(a)是 O_2 和 HMDSO 比例为 2:1 时制备的 SiO_x 薄膜 XPS 图谱,结果表明薄膜主要元素成分为 Si 和 O 元素(含量分别为 29% 和 69.8%)以及含量极少的 C 元素(1.2%),已有研究表明 103 eV 附近的 $\text{Si}2p$ 特征峰一般含有 100.3 eV 对应的 SiC 、101.3 eV 对应的 SiO_xC_y 、102.8 eV 对应的 SiO_x 以及 103.5 eV 对应的 SiO_2 ^[19-20]。对 $\text{Si}2p$ 进行分峰拟合分析,发现 SiO_x 薄膜中的 Si 元素主要是以 SiO_xC_y 和 SiO_x 结构形式存在(图 5(b)),对应的波峰面积百分比分别 73.2% 和 26.8%。

2.2 微观形貌

图 6(a)和图 6(b)分别是单体比例($V_{\text{C}_2\text{H}_2} : V_{\text{Ar}}$)为 1:1 和 6:1 时制备的 DLC 薄膜 AFM 图,图 7(a)和图 7(b)分别是单体比例($V_{\text{O}_2} : V_{\text{HMDSO}}$)为 1:2 和 2:1 时制备的 SiO_x 薄膜 AFM 图。由图 4 可知,对 DLC 薄膜沉积而言,单体比例($V_{\text{C}_2\text{H}_2} : V_{\text{Ar}}$)为 1:1 时,薄膜颗粒相对较大,颗粒间间隙明显,薄膜的致密性和平整度欠佳,不利于薄膜的阻隔性能,随着单体比例($V_{\text{C}_2\text{H}_2} : V_{\text{Ar}}$)中 C_2H_2 含量增加, DLC 薄膜变得更加致密,薄膜表面也趋于平整,光滑致密的薄膜有利于发挥阻隔气体的作用。同样地,图 7 也揭示

表 3 Si-O-Si 特征峰谱分峰拟合结果
Tab. 3 Si-O-Si characteristic peak spectrum fitting results

单体比例	线性结构 A1(1023 cm ⁻¹)	网状结构 A2(1063 cm ⁻¹)	笼状结构 A3(1135 cm ⁻¹)
V _{O₂} : V _{HMDSO} = 1 : 2	0.33	0.37	0.30
V _{O₂} : V _{HMDSO} = 2 : 1	0.15	0.51	0.34

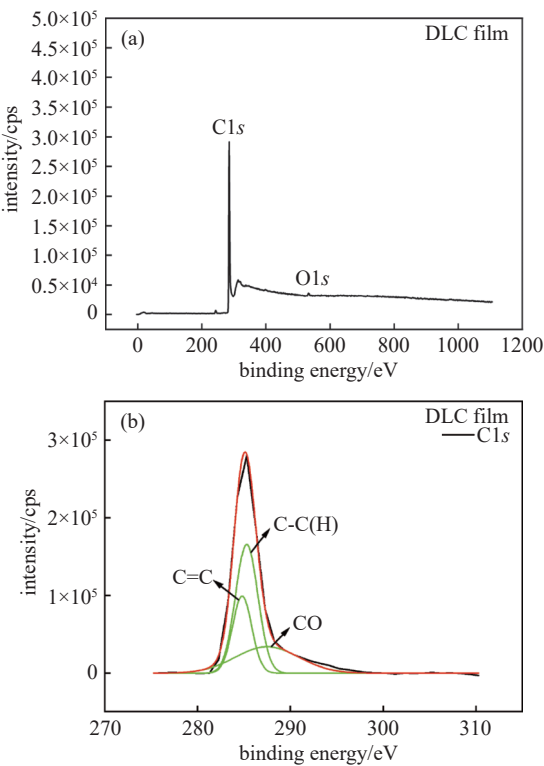


图4 单体比例 ($V_{C_2H_2} : V_{Ar}$) 为 6:1 时制备的 DLC 薄膜 XPS 图谱。(a)DLC 薄膜 XPS 图谱, (b)C1s 特征峰分峰拟合分析
Fig. 4 XPS spectra of DLC films prepared at a monomer ratio of 6:1 ($V_{C_2H_2} : V_{Ar}$). (a) XPS spectra of DLC films, (b) Peak fitting analysis of C1s characteristic peaks

了 SiO_x 薄膜微观形貌与制备工艺中的单体比例 ($V_{O_2} : V_{HMDSO}$) 有关, O₂ 浓度较高时, 薄膜颗粒较大, 大的球形颗粒间存在孔隙, 会引起一些小分子的透过, 影响薄膜的阻隔性发挥。

2.3 薄膜沉积与阻隔性能

在实际工业生产中, 薄膜的沉积速率关系着生产效率, 本文也对沉积速率进行比较研究, 对应工艺参数下的沉积速率和氧气透过率如表 4 所示。结果表明, 利用微波 PECVD 技术在 PET 薄膜表面沉积一定厚度的阻隔薄膜, 可明显改善其氧气阻隔性能, DLC/PET 和 SiO_x/PET 复合薄膜阻隔性均与单体比例有关, DLC 薄膜的沉积速率相对较快。在本

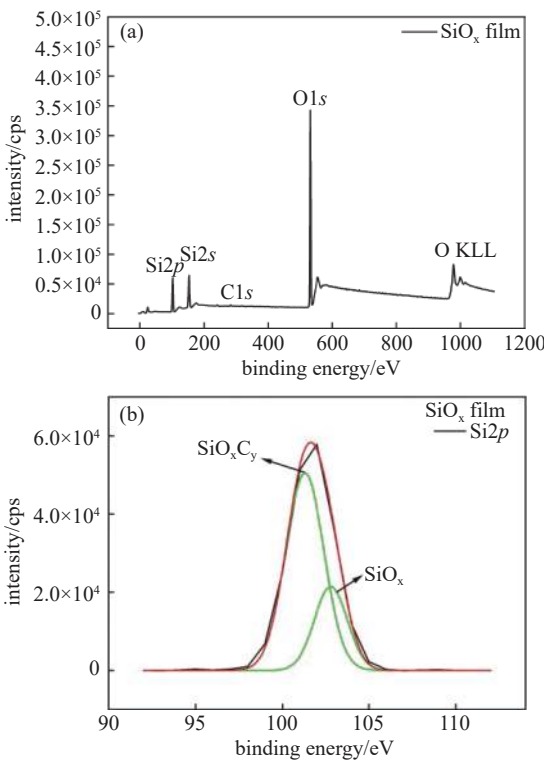


图5 单体比例 ($V_{O_2} : V_{HMDSO}$) 为 2:1 时制备的 SiO_x 薄膜 XPS 图谱。(a)SiO_x 薄膜 XPS 图谱, (b)Si2p 特征峰分峰拟合分析
Fig. 5 XPS spectra of SiO_x films prepared at a monomer ratio($V_{O_2} : V_{HMDSO}$) of 6:1. (a) XPS spectra of SiO_x films, (b) Peak fitting analysis of Si2p characteristic peaks

文实验条件下, 当单体比例 ($V_{C_2H_2} : V_{Ar}$) 为 6:1 时, DLC/PET 复合薄膜的氧气透过率可由空白 PET 薄膜的 130 mL·m⁻²·d 降低至 0.58 mL·m⁻²·d, 阻隔改性作用远远好于单体比例 ($V_{C_2H_2} : V_{Ar}$) 为 1:1 时, 这与不同单体比例下制备的 DLC 薄膜结构和表面颗粒的致密性差异有关, 单体中混入少量 Ar, 可辅助反应单体 C₂H₂ 离解, 增强反应活性, 有利于形成稳定的薄膜结构和致密的表面形貌, 但当 Ar 含量过高时, 由于其刻蚀作用, 对形成薄膜的致密性产生影响, 一定程度上影响其气体阻隔性。

对 SiO_x/PET 复合薄膜而言, 反应单体中氧气浓度的不同也会影响薄膜阻隔性能, 单体比例

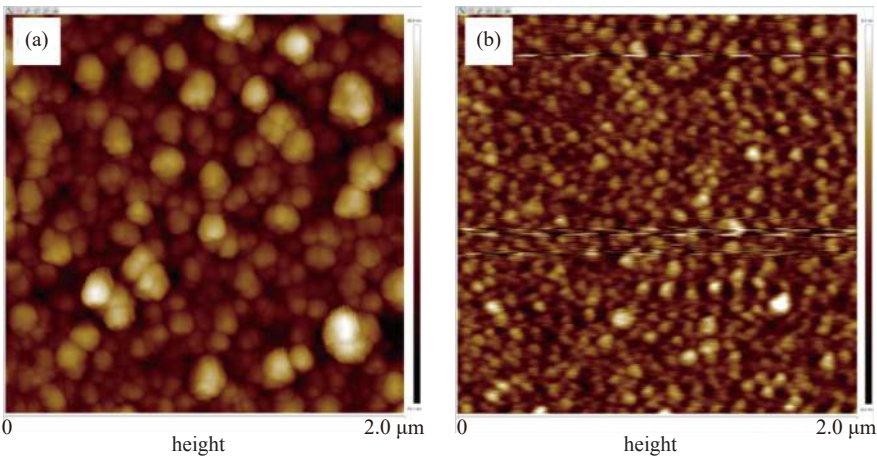


图6 不同单体比例($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$)制备的 DLC 薄膜 AFM 图(基底为 Si 片)。(a)单体比例($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$)为 1:1 时的 DLC 薄膜 AFM 图, (b)单体比例($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$)为 6:1 时的 DLC 薄膜 AFM 图

Fig. 6 AFM images of DLC films prepared with different monomer ratios ($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$) (On the surface of monocrystalline silicon). (a) AFM image of DLC films prepared at a monomer ratio ($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$) of 1:1, (b) AFM image of DLC films prepared at a monomer ratio ($V_{C_2H_2}:V_{Ar}$) of 6:1

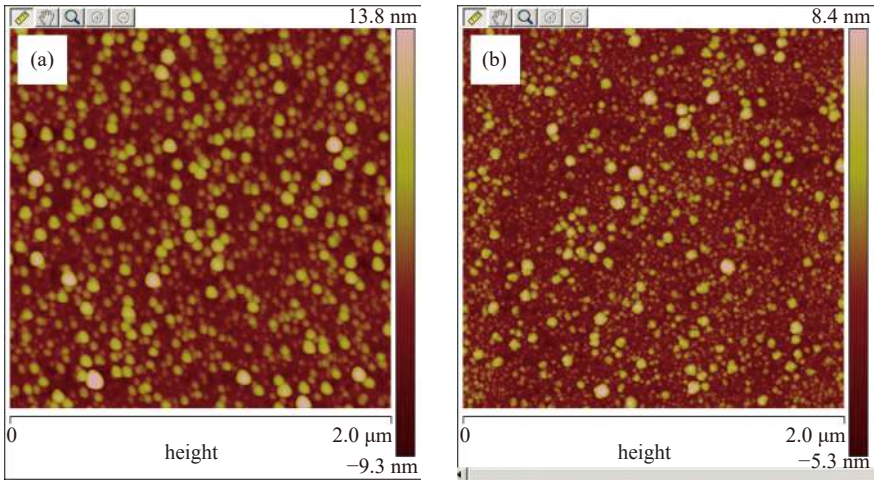


图7 不同单体比例($V_{O_2}:V_{HMDSO}$)制备的 SiO_x 薄膜 AFM 图(基底为 Si 片)。(a)单体比例($V_{O_2}:V_{HMDSO}$)为 2:1 时的 SiO_x 薄膜 AFM 图, (b)单体比例($V_{O_2}:V_{HMDSO}$)为 1:2 时的 SiO_x 薄膜 AFM 图

Fig. 7 AFM images of SiO_x films prepared with different monomer ratios ($V_{O_2}:V_{HMDSO}$) (On the surface of monocrystalline silicon). (a) AFM image of SiO_x films prepared at a monomer ratio ($V_{O_2}:V_{HMDSO}$) of 2:1, (b) AFM image of SiO_x films prepared at a monomer ratio ($V_{O_2}:V_{HMDSO}$) of 1:2

表 4 薄膜沉积速率和阻隔性能

Tab. 4 Film deposition rate and barrier performance

试样	单体比例	沉积速率/ $nm \cdot min^{-1}$	沉积膜厚/nm	氧气透速率/ $mL \cdot m^{-2} \cdot d$
纯 PET(厚度 $12.5 \mu m$)	—	—	—	130
DLC/PET 复合薄膜	$V_{C_2H_2}:V_{Ar}=1:1$	42.7	200	102
	$V_{C_2H_2}:V_{Ar}=6:1$	61.77	185	0.58
SiO_x /PET 复合薄膜	$V_{O_2}:V_{HMDSO}=1:2$	30.46	61	98
	$V_{O_2}:V_{HMDSO}=2:1$	8.08	69	3.69

($V_{O_2}:V_{H_2MSO}$) 为 2:1 时, SiO_x /PET 复合薄膜氧气透过率达到 $3.69 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}$, 而当氧气浓度较低时, 阻隔性改善欠佳, 该结果与前文薄膜结构和表面形貌分析结果相符, O_2 含量较高时, 沉积的 SiO_x 薄膜向网状和笼状结构含量升高, 使得薄膜的气体阻隔性有所改善。

3 结论

本文通过微波 PECVD 技术制备高阻隔 DLC/PET 和 SiO_x /PET 复合薄膜, 比较不同单体比例下两种复合薄膜的结构形态和阻隔性表现, 可得出以下结论:

(1) DLC/PET 复合薄膜的氧气透过率可低至 $0.58 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}$, 远远低于空白 PET 薄膜的 $130 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}$ 。 C_2H_2 和 Ar 混合气体制备 DLC/PET 复合薄膜, 少量 Ar 有利于反应气体 C_2H_2 离化, 增强反应活性, DLC 薄膜致密、平整, Ar 含量增加, 其刻蚀作用影响薄膜致密性, 不利于阻隔性发挥。

(2) 通过在 PET 表面沉积 SiO_x 薄膜也可改善其阻隔性, 氧气透过率可达 $3.69 \text{ mL}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}$ 。反应单体中 O_2 浓度较高时, 薄膜内部结构趋于更稳定的网状和笼状结构, 更有利于 SiO_x 薄膜的阻隔性能。

(3) 本文工艺条件下 SiO_x /PET 和 DLC/PET 两种复合薄膜比较而言, DLC 薄膜沉积速率更具优势, 一定工艺条件下 DLC/PET 复合薄膜阻隔性表现也更为突出, 这对未来工业化应用的生产效率尤为重要。

(4) 本文提出的微波 PECVD 技术高阻隔复合膜制备方法, 工艺流程简单、制造成本较低, 在高阻隔包装材料领域具有较大的潜在应用优势, 可为高阻隔 PET 基包装材料的生产开发提供技术路线参考。

参 考 文 献

- [1] Wu D L, Zhang L L, Xu L, et al. Oxygen gas transmission test method of high-barrier PET plastic vessels and its application in beer packaging[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2017, 35(03): 62-64 (吴东雷, 章丽丽, 许亮, 等. PET 阻隔容器氧气透过性能测试及在啤酒包装领域的应用[J]. *包装与食品机械*, 2017, 35(03): 62-64 (in Chinese))
- [2] Shi P, Xu N, Deng L S, et al. Flow field analysis of vaporized hydrogen peroxide PET bottle preform sterilization process based on CFD[J]. *Packaging and Food Machinery*, 2023, 41(02): 48-52 (石朴, 许娜, 邓立生, 等. 基于 CFD 的汽化过氧化氢 PET 瓶坯灭菌过程流场分析[J]. *包装与食品机械*, 2023, 41(02): 48-52 (in Chinese))
- [3] Yu J Z, Yin X F, Xu W, et al. Influencing factors for the shelf-life of carbonated soft drink packaged with PET bottles[J]. *Packaging Engineering*, 2016, 37(11): 78-82 (虞建中, 印雄飞, 徐雯, 等. PET 瓶装碳酸饮料货架期影响因素研究[J]. *包装工程*, 2016, 37(11): 78-82 (in Chinese))
- [4] Feng S M. Performance and modification of PET film[J]. *Polyester Industry*, 2009, 22(01): 15-18 (冯树铭. PET 薄膜的性能及其改性[J]. *聚酯工业*, 2009, 22(01): 15-18 (in Chinese))
- [5] Liu Z W, Yang L Z, Sang L J, et al. Research progress in preparation of barrier film by plasma technology(I) [J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2023, 29(4): 315-326 (刘忠伟, 杨丽珍, 桑利军, 等. 等离子体技术制备高阻隔薄膜作用方式和应用现状(一)[J]. *真空与低温*, 2023, 29(4): 315-326 (in Chinese))
- [6] Wu C L, Li X Q, Li L, et al. Synthesis technologies and economic impact of ultra-high barrier thin films[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(05): 543-548 (吴常良, 李茜茜, 李丽, 等. 超高阻隔膜制备工艺现状及市场发展[J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(05): 543-548 (in Chinese))
- [7] Li J, Tian L, Tian X B, et al. Growth and properties of diamond-like carbon films on inner walls of polythylene terephthalate tube[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2010, 30(3): 311-315 (李景, 田雷, 田修波, 等. 射频功率对筒状聚酯内壁类金刚石薄膜结构与性能的影响研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010, 30(3): 311-315 (in Chinese))
- [8] Dong M J, Feng Y D, Han X H, et al. Properties of transparent $SiO_xC_yH_z$ barrier film prepared by PECVD[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2022, 42(2): 99-103 (董茂进, 冯煜东, 韩仙虎, 等. 基于 PECVD 方法制备的透明硅氧烷($SiO_xC_yH_z$)阻隔薄膜特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2022, 42(2): 99-103 (in Chinese))
- [9] Jeong C H, Lee J H, Lim J T, et al. Deposition of SiO_2 by plasma enhanced chemical vapor deposition as the diffusion barrier to polymer substrates[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 47(2): 1022-1026
- [10] Bahroun K, Behm H, Mitschker F, et al. Influence of layer type and order on barrier properties of multilayer PECVD barrier coatings[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 47: 015201

- [11] Nakaya M, Shimizu M, Uedono A. Impact of the difference in power frequency on diamond-like carbon thin film coating over 3-dimensional objects[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 564: 45–50
- [12] Dangnan F, Espejo C, Liskiewicz T, et al. Water barrier performance of additively manufactured polymers coated with diamond-like carbon films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 119: 108541
- [13] Alizadeh P, Franke J, Rainer D, Stretch-tolerant PECVD gas barrier coatings for sustainable flexible packaging[J]. *Plasma. Process. Polym.* 2024, e2400018
- [14] Plujat B, Glénat H, Bousquet A, et al. SiCN: H thin films deposited by MW-PECVD with liquid organosilicon precursor: Gas ratio influence versus properties of the deposits[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2010, 17: e1900138
- [15] Taylor A, Baluchová S, Fekete L, et al. Growth and comparison of high-quality MW PECVD grown B doped diamond layers on {118}, {115} and {113} single crystal diamond substrates[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 123: 108815
- [16] Bei R H, Huang C X, Chen Q, et al. Mechanical properties and barrier properties of SiO_x/PET composite films[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(19): 57–62 (贝荣华, 黄崇杏, 陈强, 等. SiO_x/PET 复合薄膜的力学性能及阻隔性能 [J]. *包装工程*, 2017, 38(19): 57–62 (in Chinese))
- [17] Ahmed M H, Byrne J A, McLaughlin J A D, et al. Comparison between FTIR and XPS characterization of amino acid glycine adsorption onto diamond-like carbon (DLC) and silicon doped DLC[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 273: 507–514
- [18] Srisang C, Asanithi P, Siangchaew K, et al. Characterization of SiC in DLC/a-Si films prepared by pulsed filtered cathodic arc using Raman spectroscopy and XPS[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258: 5605–5609
- [19] Zajičková L, Veltruská K, Tsud N, et al. XPS and ellipsometric study of DLC/silicon interface, *Vacuum*, 2001, 61: 269–273
- [20] Zhang D, Li S Y, Zuo X, et al. Structural and mechanism study on enhanced thermal stability of hydrogenated diamond-like carbon films doped with Si/O[J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 108: 107923