包装技术与工程

MPECVD 中氧化硅阻隔层性能的研究

齐凤阳，陈 强
（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： 介绍了用磁增强等离子体化学气相沉积技术在连续（Roll-to-Roll）系统中，在 PET 薄膜表面沉积纳米 SiO_x 阻隔层薄膜的工艺。研究了不同工艺条件下，薄膜的阻隔性能、颜色变化及其影响因素。实验得到：在单体和氧气的混合反应气体中，提高氧气的比例有利于增加薄膜透明性，并且得到的氧化硅膜由黄褐色趋近于无色透明。通过红外光谱仪对薄膜的成分进行了分析，用分光光度计和紫外可见分光光度计测量了薄膜颜色和透明性变化，分析了其影响产生的机理。

关键词： SiO_x 阻隔层；薄膜颜色；阻隔性能；磁增强等离子体化学气相沉积
中图分类号： TB484.3；TB487　**文献标识码：** A　**文章编号：** 1001-3563(2012)01-0001-04

Study of the Properties of SiO_x Barrier Coatings by MPECVD

QI Feng-yang，*CHEN Qiang*
（Lab. of Printing & Packaging Materials and Technology-Beijing Area Major Laboratory，Beijing Institute of Graphic Communication，Beijing 102600，China）

Abstract： The preparation of SiO_x coating as barrier layer deposited on PET surface by magnetized plasma enhanced chemical vapor deposition (MPECVD) through the roll-to-roll process was introduced. The factors influencing barrier performance and color change of the film under different technological conditions were studied. The result showed that PET coated with SiO_x is more transparent in high oxygen concentration，and the SiO_x coatings are near colorless. The composition and structure of the coatings were analyzed by Fourier transform infrared (FTIR)，and the color degree and light transmittance were analyzed by spectrophotometer and UV-Visible spectroscopy respectively. The mechanism of the influences was analyzed.

Key words： SiO_x barrier layer；film color；barrier properties；magnetized plasma enhanced chemical vapor deposition

塑料瓶包装具有质量轻、韧性好、容积大、易制成各种造型和规格等特点，但塑料瓶的阻隔性较低，影响货物的货架存放期。在普通有机薄膜包装材料表面沉积一层纳米级氧化硅薄膜，来提高有机薄膜的阻隔、抗迁移和抗划痕等性能是当前高阻隔包装材料的发展趋势。氧化硅层与塑料膜粘合力强且具有耐蒸煮、抗弯、可微波加热、透明性高、无污染等优点[1-2]，具有很好的发展前景。

磁增强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、更低的电子温度和更高的离子密度，可以大大提高氧化硅薄膜的沉积速率[3]，使 PECVD 可工业化大规模应用。笔者在 PECVD 技术基础上，通过磁场约束等离子体中的电子，增加等离子体密度，提高单体有机大分子的离解率，研究混合反应气体中氧的浓度对高速沉积的 SiO_x 薄膜硬度和透光率的影响，通过结构分析提出性能变化的内在机理。

1　实验

1.1　设备

实验装置原理见图 1。在圆筒形真空室中，用 4 根平行的不锈钢滚筒作为放电电极。外加磁场在电

收稿日期： 2011-10-24
基金项目： 国家自然科学基金资助项目（11175024）
作者简介： 齐凤阳（1985－），男，湖北襄樊人，北京印刷学院硕士生，主攻等离子体物理及材料。

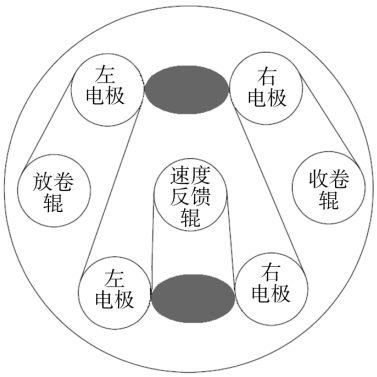

图 1 roll-to-roll 沉积氧化硅等离子体实验装置原理

Fig. 1 The schematic diagram of the experimental apparatus

极之间形成垂直于电场的闭合磁路，等离子体由中频电源来产生。真空室本底真空度为 1.0×10^{-3} Pa，通入六甲基二硅氧烷（HMDSO）和氧气作为沉积氧化硅薄膜的前驱体和反应气体，工作气压为 2～5 Pa，气体流量的调节通过气体流量质量控制器来实现。实验通过改变氧气和单体的比例来控制沉积氧化硅的组成、结构、表面形貌及阻隔性。为了表征沉积氧化硅的结构和性能，除了采用 PET 薄膜为基片，还采用 KBr 压片、玻璃片和单晶硅等分别检测镀膜的红外光谱、硬度、透光性等。

1.2 原料及测量仪器

KBr 压片，实验室自制；12 μm 的 PET 薄膜，无锡建友贸易有限公司提供；载玻片，25.4 mm×76.2 mm，江苏飞舟玻塑有限公司提供。

对薄膜的成分采用日本岛津公司 FTIR-8400 型傅里叶红外光谱仪进行分析；而沉积有氧化硅薄膜的 PET 色彩，采用爱色丽有限公司的 X-Rite500 分光光度计测量。使用美国 Illinois 8001 氧气透过率测试仪检测薄膜的透氧率（OTR）。摩擦系数采用中科院兰州化学物理研究所 WTM-IE 可控气氛型摩擦磨损测试仪来测量。透光率通过 Lambda 12 UV/VIS 紫外-可见分光光度计来测量。

2 结果与讨论

2.1 FTIR

氧气与六甲基硅氧烷的体积比例从 0.6∶0.6 变化到 1.0∶0.2 时，沉积于 KBr 表面的氧化硅红外光谱见图 2。从图 2 可以看到，在 1 037～1 072 cm^{-1} 波数处出现了 Si—O—Si 基团的非对称伸缩振动峰。

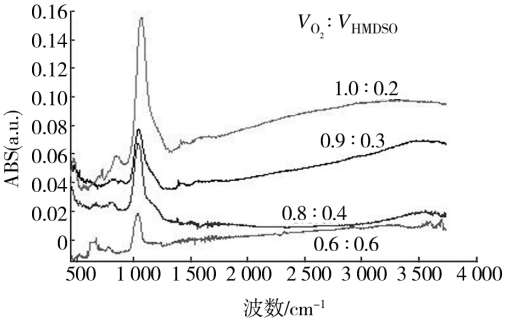

图 2 不同氧气和单体比例下沉积的氧化硅涂层的 FTIR 图

Fig. 2 FTIR spectrum of various ratio of O_2∶HMDSO

对不同的氧气比例，形成薄膜的 Si—O—Si 峰发生一定的偏移：随着氧气比例增加，Si—O—Si 基团的非对称伸缩振动峰位置向高波数处偏移。在波数 810 cm^{-1} 处出现的宽的吸收峰，为 Si—CH_3 的伸缩和 Si—O—Si 的弯曲的结合峰[4-5]。峰 810 cm^{-1} 的存在说明沉积的氧化硅中还是含有一定的碳杂质，杂质的含量和氧气与六甲基硅氧烷的体积比例有关。

已知 SiO_2 中的 Si—O—Si 键存在 3 种结构：线性结构、网络状结构和笼状结构，它们所对应的特征峰位置有所不同。通过对磁增强等离子体沉积氧化硅薄膜的红外吸收峰中的 Si—O—Si 拟合分析，可以近似确定薄膜中 3 种结构的含量。结果见图 3 和表 1。

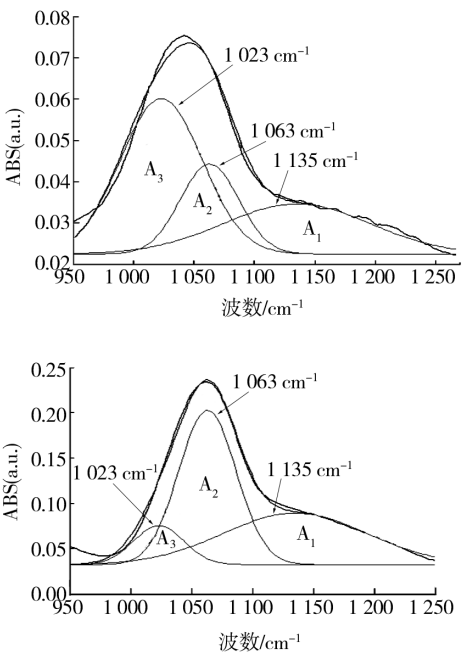

图 3 Si—O—Si 峰的组成比例和单体与反应气体比例的关系

Fig. 3 Relation between the proportion of Si—O—Si absorption peaks and that of monomer and reaction gas

表 1　氧化硅薄膜各结构峰的面积比例和单体与反应气体比例的关系

Tab. 1 The composition proportions of three SiO_2 structure at various gas ratios

$V_{O_2}:V_{HMDSO}$	0.8∶0.4	1.0∶0.2
$A_1:A_2:A_3$ *	1.85∶1.33∶3.20	8.43∶10.12∶2.24

*：A_1—线性结构；A_2—网络状结构；A_3—笼状结构

波数 1 135 cm^{-1}对应于键角较大的笼状结构Si—O—Si 键，这种结构的 Si—O—Si 键的键角大约为 150°；波数 1 063 cm^{-1}处对应于键角较小角，约为 144°的网状结构的 Si—O—Si 键；而波数为 1 023 cm^{-1}处对应于键角更小的线状结构的 Si—O—Si 键的吸收峰[6-7]。因此通过对 Si—O—Si 峰的高斯拟合分峰，发现随着 Si—O—Si 基团的非对称伸缩振动峰位置向高波数处偏移，涂层结构里线状结构成分减少，网络状结构的成分比例在增加。可以预见随着氧气比例的增加，薄膜的致密性将增加，薄膜的耐磨性将会大大增强。

2.2　透氧值测量

PET(12 μm)表面沉积纳米氧化硅后的透氧值(OTR)和氧气在混合气体中的比例的关系见图 4。

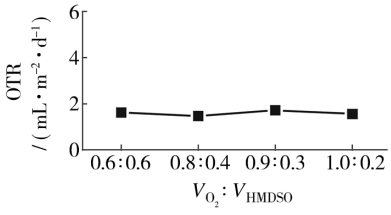

图 4　氧气与单体比例对透氧值的影响

Fig. 4 Influence of oxygen to monomer ratio on oxygen penetration value

由图 4 可以看出，在不同的氧气比例下，薄膜的透氧值很接近，都为 1.5 mL/(m^2 · d)左右(PET，12 μm，OTR=130 mL/(m^2 · d)，SiO_x 镀膜中的 x 值对透氧性能有一定的影响，$1<x<2$，越接近于 2，镀层的阻隔性越好。因此理论上，氧气比例高的镀层的阻隔性应该最大。测量了不同比例沉积的薄膜的厚度，氧气体积比例从 0.6∶0.6 增加到 1.0∶0.2 的条件下，平均厚度分别为：53，47，42，37 nm。可以推断，OTR 在不同的氧气比例下变化较小和沉积的氧化硅厚度不同有关；而厚度对阻隔性的影响和因氧化硅薄膜结构不同引起的变化正好相互抵消。

2.3　摩擦系数

沉积氧化硅后的表面摩擦磨损性能见图 5。由

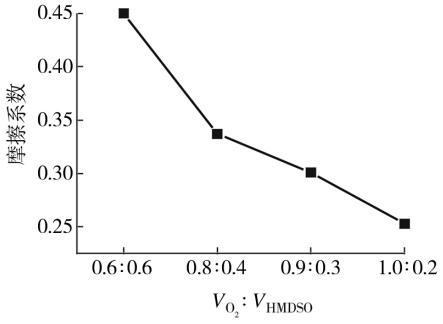

图 5　不同氧气浓度下的氧化硅膜的摩擦系数

Fig. 5 The relationship of friction coefficient of the film with the oxygen concentration in mixture gases

图 5 可以看出，随着氧气浓度的增加，薄膜的摩擦系数由 0.45 降低到 0.253。分析认为，在等离子体中，单体被离解、打碎，生成高活性基团(活性分子、原子、离子和自由基)，同氧气反应在基材表面形成薄膜。当氧气流量增加时，等离子体中的活性氧原子浓度也增加，含硅活性基团和原子氧反应的机会增加，硅碳之间的连接减少，有效地去除了 C，H 等杂质原子。而从图 3 可以看出，随着氧浓度的增加，薄膜结构中网状交联结构增加，线状结构含量降低，SiO_x 膜致密均匀性提高，降低了其摩擦系数。

2.4　可见光透过率测量

厚度为 12 μm 的 PET 薄膜，透光率在 96%左右。镀上 SiO_x 后，薄膜的透光率有所下降，但是通过提高反应气氛中氧气的含量，可以使得透光率的降低达到最小。随着氧气浓度的增加，薄膜对可见光的透过率由 80%增加到 90%，接近于空白 PET 薄膜的透光性能，见图 6。这主要是由于随着氧气浓度的增

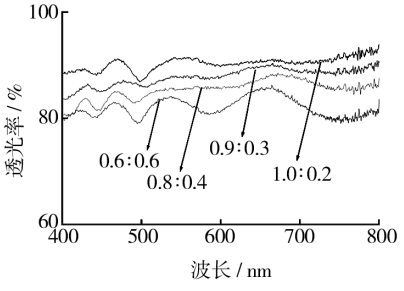

图 6　不同氧气浓度下沉积的氧化硅的 PET 膜透光率

Fig. 6 The relationship of transmittance with the oxygen concentration in mixture gases

加，SiO_2 薄膜的化学失配度降低，折射率增加、氧缺陷减少，碳、氢杂质原子的含量减少，使得薄膜对可见

光的吸收和散射减少，因此透光率增加[8]。

2.5 颜色检测与测量

由于单层膜在沉积氧化硅后颜色变化不明显，近乎透明，影响测量的准确性，测试中把 5 层膜层叠起来测量颜色变化。L 值表示明度，a 和 b 为颜色系数。a 是正值表示颜色偏红，是负值表示颜色偏绿；b 是正值表示颜色偏黄，负值表示颜色偏蓝，见图 7。

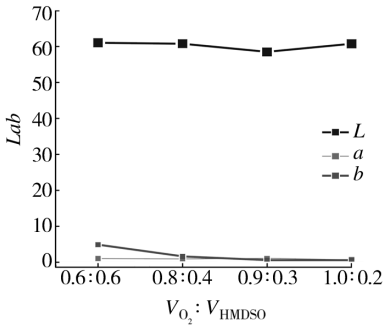

图 7 不同氧气与单体比例下的 L，a，b 值

Fig. 7 The values of L，a，b under different oxygen to monomer ratio

由图 7 可以看出，镀有 SiO_x 的 PET 膜的 L 值比空白 PET 膜的大，所以样品膜比空白膜的颜色要浅，明度要高。在提高 O_2 比例时，L 值变化不大。

与空白膜相比，SiO_x 膜的 a 值较小，但相差不大，且都为正值，所以 SiO_x 膜偏红色，但 a 值很小，说明偏红色程度比较微弱。

比较 b 值，可以看出明显的变化，SiO_x 膜的 b 值比空白膜大，镀有 SiO_x 的 PET 膜颜色与空白膜相比偏黄；且随着氧气与单体的比例提高而降低，在 1.0∶0.2 处达到最小值。

可以得出，镀有 SiO_x 膜的 PET 膜与空白膜相比，颜色偏黄，这与肉眼所看的 SiO_x 膜呈黄褐色相一致，但随着氧气比例的增加，可以降低 PET 膜颜色的变化。这是由于氧气浓度的增加导致了杂质原子的减少，使得涂层趋近于无色透明的 SiO_2，因此 PET 薄膜颜色的变化减少。

3 结论

采用磁场约束等离子体增强化学气相沉积方法在聚酯薄膜表面沉积氧化硅。理想的纯 SiO_2 薄膜应该是无色透明的，但由于其中含有 H，C 等杂质原子，使得薄膜对光的吸收及散射增加，使得薄膜的透明度降低并呈现黄褐色，提高氧气的浓度可以大大降低薄膜中杂质原子的含量，使薄膜趋近于无色透明，这是因为形成氧化硅的结构发生了改变。

参考文献：

[1] 韩尔立，陈强，葛袁静，等. SiO_x 包装阻隔薄膜的发展现状及其制备方法[J]. 包装工程，2005，26(12)：76－78.
HAN Er-li，CHEN Qiang，GE Yuan-jing，et al. Development and Production Methods of SiO_x Film as Barrier Packaging Material[J]. Packaging Engineering，2005，26(6)：76－78.

[2] 董志武. 包装材料与技术的现状及发展趋势[J]. 中国包装工业，2002(91)：6－9.
DONG Zhi-wu. Status Quo & Developings Trends of Packaging Materials and Technologies[J]. China Packaging Industry，2002(91)：6－9.

[3] 张受业，王正铎，陈强，等. 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[C]. 第十三届全国包装工程学术会议论文集，武汉，2010：315－319.
ZHANG Shou-ye，WANG Zheng-duo，CHEN Qiang，et al. Preparation of SiO_x Barrier Layer by Magnetied Palasma Enhanced Chemical Vapor Deposition at Roll-to-Roll Process[C]. 2010NCPE13，Wuhan，2010：315－319.

[4] DEILMANN M，PAWÖHNER C，AWAKOWICZ P. FTIR Analysis of Plasma Polymerized SiO_x Films for Diffusion Barrier Coatings of PET Bottles[C]. 28th ICPIG，2007(7)：15－20.

[5] DEILMANN M，SEBASTIAN T，AWAKOWICZ P. Pulsed Microwave Plasma Polymerization of Silicon Oxide Films：Application of Efficient Permeation Barriers on Polyethylene Terephthalate [J]. Surface and Coating Technology，2008，202(10)：1911－1917.

[6] YASUHARA S，CHUNG J，TAJIMA K，et al，Structure-designable Formation-method of Super Low-k SiOC Film (k＝2.2) by Neutral-Beam-Enhanced-CVD[C]. IITC，2008：73－75.

[7] GRILL A，NEUMAYER D A. Structure of Low Dielectric Constant to Extreme Low Dielectric Constant SiCOH Films：Fourier Transform Infrared Spectroscopy Characterization[J]. Journal of Applied Physics，2003，94：6697.

[8] 何智兵，吴卫东，唐永建，等. 不同氧氩比例对氧化硅薄膜的结构及性能的影响[J]. 材料科学与工程学报，2007，25(2)：169－171.
HE Zhi-bing，WU Wei-dong，TANG Yong-jian，et al. Effects of O_2/Ar Flow Ratio on the Structure and Properties of Silicon Dioxide (SiO_2) Films[J]. Journal of Materials Science & Engineering，2007，25(2)：169－171.