

PP基材表面磁控共溅射制备新型阻隔薄膜的研究

朱琳^{1,2}, 王金武¹, 刘壮², 林晶², 孙智慧²

(1. 东北农业大学, 哈尔滨 150030; 2. 哈尔滨商业大学, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 为了解决传统陶瓷阻隔薄膜的裂纹问题。**方法** 采用射频磁控共溅射的方法在基底PP表面制备TiN_x/CF_y薄膜,并通过改变输入PTFE与Ti靶的射频功率比大小控制TiN_x相与CF_y相的体积分数,利用RBS与FTIR表征复合薄膜化学元素组成与结构,并根据各原子数分数结果计算出复合薄膜中TiN_x的体积分数,建立该值与薄膜的透氧率、透湿率之间的关系。**结果** TiN_x相与CF_y相的体积分数及薄膜的细部结构直接影响薄膜的透氧率与透湿率,同时也影响薄膜的柔韧性能。**结论** TiN_x相的体积分数为0.28时,复合薄膜的柔韧性能及阻隔性能最好。

关键词: TiN_x/CF_y复合薄膜;磁控共溅射;阻隔

中图分类号: TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)09-0073-04

Preparation of Novel Composite Barrier Films by Magnetron Co-sputtering on PP Substrate

ZHU Lin^{1,2}, WANG Jin-wu¹, LIU Zhuang², LIN Jing², SUN Zhi-hui²

(1. Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China; 2. Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: In order to solve the crack problem of the traditional ceramic barrier films, RF magnetron co-sputtering method was used for the preparation of TiN_x/CF_y films on PP substrate. Relative volume ratio of the hard phase TiN_x and soft phase CF_y was controlled by varying the input RF power ratio between PTFE (Polytetrafluoroethylene) target and the Ti target. Chemical composition of the composite film was explored using RBS and FTIR, based on which the TiN_x volume content in the composite films was calculated. Also, the relationship between the TiN_x volume content and OTR and WVTR was established. The results showed that the detailed structure, the volume content of TiN_x phase and CF_y phase had direct effects on OTR and WVTR values, and also on the flexibility performance of the films. The flexibility and barrier properties of the composite film was the best when the TiN_x phase volume content was 0.28.

KEY WORDS: TiN_x/CF_y composite films; magnetron co-sputtering; barrier

阻隔薄膜是包装领域中常用的材料,目前真空沉积是最常用的制备阻隔薄膜的方法。1959年,镀铝薄膜的问世标志着真空沉积制备方法走进了气体阻隔包装材料领域,该镀铝技术于1970年左右实现了工业化,并在此后几十年中科研工作者对镀铝膜的制备方法、结构特征、Al与基材的结合界面等进行了研究^[1-7]。由于镀铝薄膜不具备微波透过、透明等包装特性,因此真空蒸镀透明氧化物陶瓷薄膜开始出

现,首见于1969年Jones JW的发明专利,该专利是以塑料为基底沉积SiO_x薄膜提高其气体阻隔性的技术。经历几十年的研究,截至目前,透明气体高阻隔薄膜包括Al₂O₃, ZnO, SiO_x, SiN_xO_x, ITO和DLC等。其中, SiO_x的研究最为广泛。由于薄膜生长应力以及膜层材料与基材的热胀系数差异,因此利用真空沉积方法制备的该类材料存在大量的细微裂纹和纳米裂纹,极大限制了该类材料的应用。尽管Misiano^[8],

收稿日期: 2015-03-26

基金项目: 国家自然科学基金(51302054); 黑龙江省青年科学基金(QC2012C008)

作者简介: 朱琳(1978—),女,白族,黑龙江哈尔滨人,在读博士,主攻耐磨防腐涂层。

通讯作者: 王金武(1970—),男,黑龙江哈尔滨人,东北农业大学教授、博士生导师,主要研究方向为机械可靠性。

Wertheimer^[9], Lin M-C^[10], Maryam Fereydoon^[11]等研究者针对PVD法制备薄膜的裂纹问题给出了细致的研究,但依旧缺乏有效的解决途径。文中针对传统的薄膜裂纹问题,利用磁控共溅射方法沉积复合薄膜TiN_x/CF_y并研究其阻隔特性,着重考虑了共溅射输入PTFE、Ti靶射频功率比的影响。

1 实验

1.1 TiN_x/CF_y复合薄膜制备

薄膜制备采用磁控共溅射方法,其设备示意图见1。PTFE(美国杜邦公司生产)采用孪生圆柱靶、Ti采用单圆柱靶(北京科学仪器厂),同时输入射频(RF)功率。靶材磁场分布见文献[12]。制备薄膜时,以Ar作为溅射气体,以N₂为反应气体,在包装常用的厚度为20 μm的PP塑料表面制备纳米复合TiN_x/CF_y薄膜。圆柱靶材外径均为100 mm,且通过电机可调控其旋转速度,文中设定旋转速度为2 m/min。基材用酒精微波清洗干燥后,卷绕在半径为5 cm圆柱辊筒支架上,同样以2 m/min速度旋转的样品架上,并施以脉冲负偏压。

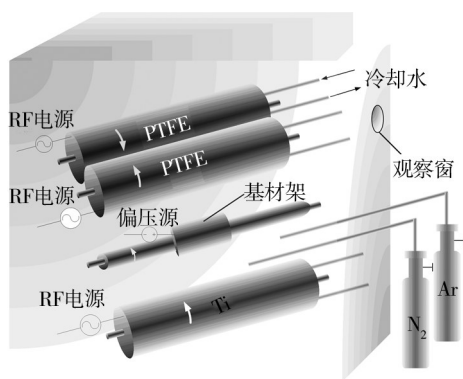


图1 磁控共溅射设备

Fig.1 Schematic of magnetron co-sputtering device

磁控共溅射制备薄膜受多种工艺因素的影响,如基体温度、溅射功率、氩气氮气比例和负偏压等,文中重点研究薄膜组分对阻隔性能的影响。实验中TiN_x/CF_y复合薄膜组分通过改变输入PTFE与Ti靶材的射频功率比($P_{\text{PTFE}}/P_{\text{Ti}}$,功率比为0.01,0.1,1,5,10)来调节薄膜中TiN_x相与CF_y相的相对比例。制备薄膜时其他沉积条件固定:PP基体和靶的距离为10 cm,沉积过程基体表面温度不超过70℃,工作气压为0.35 Pa, N₂分压为0.09 Pa,偏压为-100 V,脉冲负偏压频率为40 kHz,占空比为40%,真空室温度加热至50℃。沉积实验开始前,真空室本底真空气压为kPa数量级。

所有样品沉积薄膜厚度为 (100 ± 5) nm。

1.2 复合薄膜组分及性能表征

复合薄膜的元素组成测试采用卢瑟福背散射谱(RBS),背散射仪器采用Van der Graaf加速器产生2.6 MeV He⁺离子轰击样品,用分辨率为12 keV的粒子探测器检测散射出的粒子,检测角度为170°,测得的谱图计算机中利用SIMNRA软件分析。薄膜的组成结构分析采用了Perkinelmer公司Spectro型FTIR光谱仪分析测试,文中采用衰减全反射ATR附件。

薄膜厚度测量采用纳米台阶仪,型号为Dektak 6M (Veeco Instruments Inc., USA),测试精度为0.75 nm。利用接触角测量仪(OCA20, Dataphysics Inc., Germany)来判断薄膜表面的润湿性。测试时样品暴露在空气中,选用的试验溶液为蒸馏水,测量静态接触角,接触时间为30 s,液滴直径为3 mm。测试环境温度为20℃,相对湿度为55%,选取5个测试样品进行测试,接触角取平均值。

透氧率(OTR)测试设备采用Mocon OX-tran (2/21)型透氧仪(测试精度为0.01 mL/(m²·d)),测试时样品面积为50 cm²,测量相对湿度为100%,测量稳定时间为15 h;透湿率(WVTR)采用Mocon PERMATRAN-W 3/33型透湿仪(测试精度为0.01 g/(m²·d)),测试时样品面积为50 cm²。OTR与WVTR测试时均测试5个样品取平均值,原膜PP的OTR值为230.23 mL/(m²·d),WVTR值为18.67 g/(m²·d)。薄膜的柔韧性测试采用文献[13]中方法。

2 结果与讨论

2.1 不同功率比的TiN_x/CF_y复合薄膜化学元素组成与结构

薄膜中各元素的原子数量比例的RBS结果见表1。随着功率比 $P_{\text{PTFE}}/P_{\text{Ti}}$ 的增加,薄膜中含Ti和N数量逐渐减少,含C和F数量逐渐增加。表明调控输入功率比可以得到具有不同元素组分的复合薄膜,可以根据需要制备不同组成的薄膜进而获得不同性能。

红外的特征吸收峰谱见图2,不同功率比共溅射制备TiN_x/CF_y复合薄膜的红外特征明显地增加了波数480,1370,1570 cm⁻¹的3个峰值(与前期研究单靶溅射PTFE),其中480 cm⁻¹的伸缩对称峰对应的是TiN的结构,随着输入Ti靶功率的变小,其峰型越来越小,表明TiN的特征随输入Ti靶功率减小而逐渐减弱。波数在

表1 RBS测试薄膜原子数分数
Tab.1 Composition of thin films determined by RBS test

功率比 $P_{\text{PTFE}}/P_{\text{Ti}}$	Ti	N	C	F
0.01	29.3	29.9	20.6	20.2
0.1	23.8	25.4	23.2	27.6
1	18.9	20.4	28.7	32.0
5	16.1	16.9	32.5	34.5
10	7.8	9.6	43.5	39.1

1570, 1370 cm^{-1} 为 TiN_x/CF_y 复合薄膜制备中在薄膜中出现的C—N键的Raman G与Raman D的特征峰^[15—20],这表明在复合薄膜中 TiN_x 相与 CF_y 相之间存在C—N键连接,化学键的连接是薄膜良好力学性能及耐折性能的来源。值得注意的是,在功率比 $P_{\text{PTFE}}/P_{\text{Ti}}=5$ 时,复合薄膜中出现了 $\text{C}(\text{sp}^3)$ —N立方结构特征,该C—N结构特征不同于其他功率比的平面C—N单键结构特征,立方的结构较为致密对于气体阻隔较为重要。

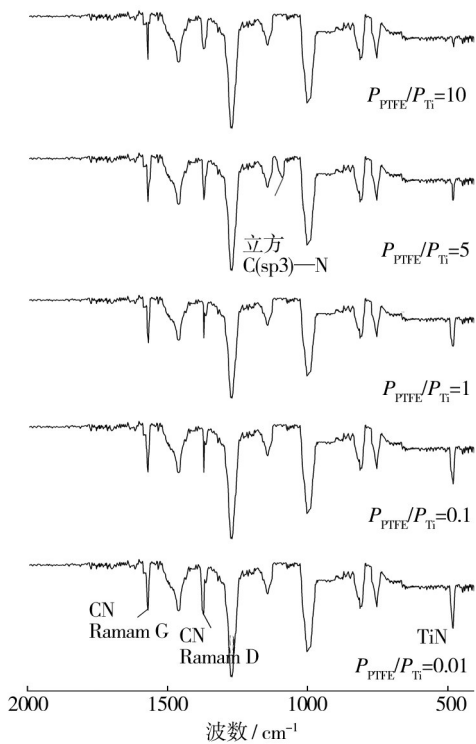


图2 不同功率比的红外吸收峰谱
Fig.2 FTIR spectra for TiN_x/CF_y films deposited at different power ratios

2.2 不同功率比复合薄膜的 TiN_x 体积分数

不同的功率比可以改变复合薄膜中 TiN_x 与 CF_y 的相对含量,不同的含量与薄膜的性能有较大关联。文中相对含量表示体积分数。由参考文献[21—22]体

积分数计算方法见式(1):

$$f = \frac{V_{\text{TiN}_x}}{V_{\text{TiN}_x} + V_{\text{CF}_y}} \tag{1}$$

式中: f 为体积分数; V_{TiN_x} 为 TiN_x 组分体积; V_{CF_y} 为 CF_y 组分体积。

由C 1s精细谱分析可发现,复合薄膜体系中C—C, C—F键合不同形式可归结为CF化合物,另外还存在CN化合物,因此计算 TiN_x/CF_y 复合薄膜 TiN_x 体积分数的方法见式(2):

$$f = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{Cl}}M_{\text{C}} + n_{\text{F}}M_{\text{F}}}{n_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}} + n_{\text{Nl}}M_{\text{N}}} \cdot \frac{\rho_{\text{TiN}_x}}{\rho_{\text{CF}_y}} + \frac{n_{\text{C2}}M_{\text{C}} + n_{\text{N2}}M_{\text{N}}}{n_{\text{Ti}}M_{\text{Ti}} + n_{\text{Nl}}M_{\text{N}}} \cdot \frac{\rho_{\text{TiN}_x}}{\rho_{\text{CN}_x}}} \tag{2}$$

式中: f 为体积分数; n_{Cl} 为 CF_y 组分中C元素原子数; n_{F} 为 CF_y 组分中F元素原子数; n_{C2} 为 CN_x 组分中C元素原子数; n_{Ti} 为 TiN_x 组分中Ti元素原子数; n_{Nl} 为 TiN_x 组分中N元素原子数; n_{N2} 为 CN_x 组分中N元素原子数; $M_{\text{C}}, M_{\text{Ti}}, M_{\text{F}}, M_{\text{N}}$ 分别为各元素的分子质量; $\rho_{\text{TiN}_x}, \rho_{\text{CF}_y}, \rho_{\text{CN}_x}$ 分别为各化合物的密度。

原子数分数可以从RBS研究结果中获得。化合物密度来源于实验及相关文献对比,进行估计。计算的 TiN_x 体积分数在功率比0.01, 0.1, 1, 5, 10条件下分别为0.81, 0.53, 0.37, 0.28, 0.08。薄膜中C与Ti结合几乎可以忽略。可见,功率比从0.01增大到10时, TiN_x 体积分数从0.81降至0.08, TiN_x 体积分数决定了复合薄膜的性能。

2.3 不同功率比复合薄膜的阻隔特性

不同功率比即不同 TiN_x 体积分数变化对OTR与WVTR的影响见图3。随着功率比的增大 TiN_x 体积分数的减小,OTR逐渐增加,但当功率比为5、 TiN_x 体积分数为0.28时,OTR有明显的反转趋势。随功率比的增大,由于薄膜中 TiN_x 体积分数减小,致密的无机相 TiN_x 的下降导致透氧率的升高,但当功率比为5时,C(sp^3)—N立方结构特征使得薄膜的致密性提高,从而薄膜的阻氧能力有一定的提高,因此OTR值此处有一定的降低。

薄膜的WVTR与OTR有不同的变化规律,随着 TiN_x 含量的减小,WVTR不似OTR增大而是减小,这显然不符合传统的薄膜致密性的渗透激活能理论。WVTR的变化趋势原因是薄膜中存在的 CF_y 相有氟基材料良好的疏水性能,当 TiN_x 含量减小时, CF_y 相增多,拒水能力提高,低表面张力的 CF_y 相使得水蒸气不易透过复合薄膜。不同功率比复合薄膜的静态接触角

见图4,随着CF_x相含量的增加接触角明显增大。当功率比达到10时,TiN_x含量过低,WVTR明显增大,这可能是由于薄膜自身的键结构间隙已经大于水蒸气分子,分子可以自由地通过复合薄膜。

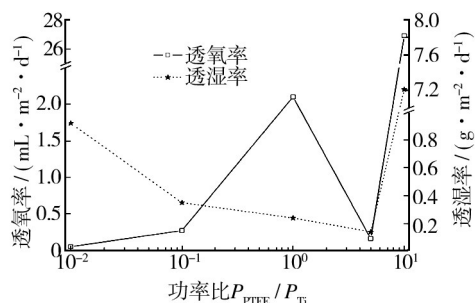


图3 功率比对透氧率及透湿率的影响

Fig.3 Effect of applied power ratio on OTR and WVTR

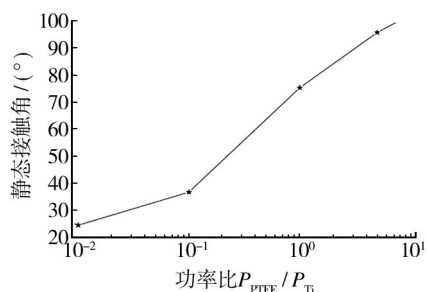


图4 功率比对接触角的影响

Fig.4 Effect of applied power ratio on static contact angle

由于阻隔薄膜在实际包装材料应用时会受到折叠、冲击等作用,因此利用文献[13]的方法对功率比为5时制备的复合薄膜的耐折性进行测试,当折叠1000次时,每1 cm长度的裂纹平均10根左右,且薄膜在往复折叠1000次后的阻氧及阻水性能劣化,不到10%,可见该复合薄膜的柔韧性比硅氧化物(磁控溅射法制备,厚度40 nm,SiO_x化学计量 x 值为1.7)要好。原因是当柔软的CF_x组分在外加载荷增大时,软相CF_x组分一方面吸收了大部分的载荷作用而变形,缓释传递了压力,而不至于产生裂纹;另一方面当载荷增加时,硬相TiN_x陷入软相中,使得已产生的缺陷点不至产生大裂纹并扩展崩裂成块。

3 结语

1) 利用磁控共溅射方法成功地在PP基底表面沉积了TiN_x/CF_x复合薄膜,该薄膜可有效提高基底的阻隔性能,且薄膜具有良好的柔韧性。

2) 通过改变输入靶材的射频功率比,可以调控复

合薄膜TiN_x/CF_x中各相的体积分数,输入两靶材的功率比在0.01~10之间变化,TiN_x的体积分数对应应在0.81~0.08之间变化。

3) 复合薄膜中C(sp³)-N立方结构有助于薄膜阻隔性的提高,而CF_x组分含量的增加有助于阻水性能的提高。

参考文献:

- [1] JAMIESON E H H, WINDLE A H. Structure and Oxygen-barrier Properties of Metallized Polymer Film[J]. J Mater Sci, 1983, 18: 64—71.
- [2] WEISS J, LEPPIN C, MADER W, et al. Aluminum Metallization of Polyester and Polypropylene Films: Properties and Transmission Electron Microscopy Microstructure Investigations[J]. Thin Solid Films, 1989, 174: 155—164.
- [3] RANCOURT J D, HOLLENHEAD J B, TAYLOR L T. Chemistry of the Interface between Aluminum and Polyester films [J]. J Adhesion, 1993, 40: 267—271.
- [4] RINGENBACH A, JUGNET Y, DUC T M. Interfacial Chemistry in Al and Cu Metallization of Untreated and Plasma-treated Polyethylene and Poly(Ethylene Terephthalate) [J]. J Adhes Sci Technol, 1995, 9: 1209—1215.
- [5] BICHLER C, LANGOWSKI H C, MOOSHEIMER U, et al. Adhesion Mechanism of Aluminum, Aluminum Oxide, and Silicon Oxide on Biaxially Oriented Polypropylene (BOPP), Poly(Ethylene Terephthalate) (PET), and Poly(Vinyl Chloride) (PVC)[J]. J Adhes Sci Technol, 1997, 11: 233—241.
- [6] BEN A S, BAUD G, JACQUET M, et al. XPS Characterization of Plasma Treated and Alumina-coated PMMA[J]. Appl Surf Sci, 2000, 153: 172—177.
- [7] SELVAKUMAR N, BARSHILIA H C. Review of Physical Vapor Deposited (PVD) Spectrally Selective Coatings for Mid- and High-temperature Solar Thermal Applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 98: 1—23.
- [8] MISIANO C, SIMONETTI E, CEROLINI P, et al. Silicon Oxide Barrier Improvement on Plastic Substrate[R]. Soc Vac Coaters, Proc Annu Tech Conf, 34th, 1991.
- [9] SOBRINHO A, LATRECHE M, CZEREMUSZKIN G, et al. Transparent Barrier Coatings on Poly(Ethylene Terephthalate) by Single-frequency and Dual-frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. J Vac Sci Technol, 1998, A16: 3190.
- [10] LIN M C, TSENG C H, CHANG L S, et al. Characterization of the Silicon Oxide Thin Films Deposited on Polyethylene Terephthalate Substrates by Radio Frequency Reactive Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 4596—4602.
- [11] MARYAM F, SINA E. Plastic Films in Food Packaging[M].

(下转第133页)

- 包装工程, 2009, 30(12): 120—121.
- ZHAO Dan, DING Jing-hua. Inspection of Defects in Printed Matter Based on Computer Image Processing[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 120—121.
- [11] 赖兴强, 张育川. 吸墨剂二氧化硅的制备及其在喷墨打印中吸墨性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(3): 51—54.
- LAI Xing-qiang, ZHANG Yu-chuan. Preparation of Ink Absorbent Silica and Its Ink Absorbing Properties in Inkjet Printing[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2003, 30(3): 51—54.
- [12] 王秋双. 不同粒径二氧化硅对彩喷纸涂层微观结构的影响[J]. 轻工科技, 2012(3): 32—34.
- WANG Qiu-shuang. The Effect on Microstructure of Inkjet Paper Coating in Silicon with Different Particle Size[J]. Light Industry Science and Technology, 2012(3): 32—34.
- [13] 韩雨彤, 张正健, 陈蕴智. 沉淀碳酸钙与二氧化硅复配对彩喷纸物理和打印性能的影响[J]. 造纸科学与技术, 2013(3): 17—21.
- HAN Yu-tong, ZHANG Zheng-jian, CHEN Yun-zhi. Influence of the Compound Coating with PCC and SiO₂ on the Physical and Printing Properties of Ink-jet Paper[J]. Paper Science & Technology, 2013(3): 17—21.
- [14] 冀俊杰. SiO₂颗粒性质对彩喷纸涂层结构和打印性能的影响[D]. 天津: 天津科技大学, 2008.
- JI Jun-jie. Influence of Silica Particle Properties on Coating Structure and Print Quality of Inkjet Papers[D]. Tianjing: Tianjin University of Science & Technology, 2008.
- [15] 张莹, 陈蕴智, 胡开堂. 图像分析技术在纸张结构分析中的应用[J]. 国际造纸, 2005, 23(5): 36—40.
- ZHANG ying, CHEN Yun-zhi, HU Kai-tang. The Application of Image Process Technology on Analyzing Paper Structure[J]. International Paper, 2005, 23(5): 36—40.
-
- (上接第76页)
- Holland Amsterdam: Elsevier, 2013: 71—92.
- [12] 林晶, 傅鹏飞, 钱锋, 等. 辉光弧光协同共放电方式制备TiN薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(8): 818—822.
- LIN Jing, FU Peng-fei, QIAN Feng, et al. Study of the TiN Film Plated by Arc Discharge and Glow Cement Deposition (APSCD)[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(8): 818—822.
- [13] LIU Z, SUN Z H, MA X X, et al. Characterization of Composite SiO_x/Polymer Barrier Films[J]. Packaging Technology and Science, 2013, 26: 70—79.
- [14] SOCRATES G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies[M]. Weinheim: Wiley, 1980.
- [15] G LVEZ de la P G, GUERRA T J A, ERLNBACH O, et al. Determination of the Sputter Rate Variation Pattern of a Silicon Carbide Target for Radio Frequency Magnetron Sputtering Using Optical Transmission Measurements[J]. Materials Science and Engineering B, 2010, 174: 127—131.
- [16] WEI L I, CHEN J F. Growth of TiN Films at Low Temperature [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7019—7023.
- [17] DEVIA D, OSPINA R, BENAVIDES V, et al. Study of TiN/BN Bilayers Produced by Pulsed Arc Plasma[J]. Vacuum, 2005, 78: 67—71.
- [18] CHU K, SHEN Y G. Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured TiN/TiBN Multilayer Films[J]. Wear, 2008, 265: 516—524.
- [19] T TARD F, DJEMIA P, BESLAND M P, et al. Characterizations of CN_x Thin Films Made by Ionized Physical Vapor Deposition[J]. Thin Solid Films, 2005, 482: 192—196.
- [20] YUKI Togashi, YUKO Hirohata, TOMOAKI Hino. Characterization of CN_x Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2002, 66: 391—395.
- [21] DRABIKA M, KOUSALA J, PIHOSH Y, et al. Composite SiO_x/hydrocarbon Plasma Polymer Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of SiO₂ and Polyimide[J]. Vacuum, 2007, 81: 920—927.
- [22] PIHOSH Y, BIEDERMAN H, SLAVINSKA D, et al. Composite SiO_x/fluorocarbon Plasma Polymer Films Prepared by r.f. Magnetron Sputtering of SiO₂ and PTFE[J]. Vacuum, 2006, 81: 38—44.