

脉冲微波表面波 PECVD 在有机 PET 表面沉积 DLC 薄膜的阻隔性研究

周美丽¹, 岳蕾², 陈强³

(1. 山东工艺美术学院, 济南 250300; 2. 山东传媒职业学院, 济南 250200;
3. 北京印刷学院, 北京 102600)

摘要: **目的** 探讨使用脉冲微波表面波等离子体辅助化学气相沉积技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 材料表面沉积类金刚石薄膜作为阻隔层的可行性。**方法** 以 C₂H₂ 为单体, 氩 (Ar) 为放电气体, 采用脉冲微波表面波等离子体化学气相沉积 (PECVD) 技术在有机 PET 材料表面沉积类金刚石 (Diamond-like Carbon, DLC) 薄膜。研究工艺参数, 如脉冲微波放电功率、工作气压、单体与工作气体的体积比等, 对 DLC 薄膜沉积速率和阻隔性能的影响。通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、原子力显微镜 (AFM)、氧气和水蒸气透过率测试仪等对薄膜结构与性能进行表征。**结果** DLC 薄膜的结构和成分随着等离子体放电工艺参数的变化而改变, 造成其阻隔性能也随之发生变化。PET 表面沉积纳米级 DLC 薄膜后, 氧气透过率和水蒸气透过率可以分别降至 0.58 mL/(m²·d) 和 2.5 g/(m²·d)。**结论** DLC 薄膜对氧气和水蒸气都表现出良好的阻隔性, 可以应用于食品、药品的阻隔包装。

关键词: 微波表面波; 等离子体辅助化学气相沉积; 类金刚石薄膜; 高阻隔聚酯; 乙炔

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)17-0072-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.17.011

Barrier Properties of PET Coated by DLC Film through Microwave Surface Wave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

ZHOU Mei-li¹, YUE Lei², CHEN Qiang³

(1. Shandong University of Art & Design, Jinan 250300, China;
2. Shandong Communication & Media College, Jinan 250200, China;
3. Beijing Institute of Graphic and Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The research aims to study the feasibility of forming diamond-like carbon (DLC) films deposited on the PET surface through microwave surface-wave PECVD technique with barrier layer. With C₂H₂ as monomer and Ar as discharge gas, the DLC film was deposited on the organic PET material surface through microwave surface-wave PECVD technique. The influences of process parameters such as microwave discharge power, working pressure and monomer to working gas ratio on the deposition rate and barrier performance of DLC film were studied. The chemical structures and properties of DLC films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atom force microscope (AFM) and some conventional surface probes. The structure and composition of DLC films varied with different process parameters of

收稿日期: 2019-09-25

基金项目: 国家自然科学基金 (11775028, 11875090); 北京市自然科学基金重点项目 (KM201510015009); 北京市协同创新项目 (CGPT15208)

作者简介: 周美丽 (1980—), 女, 山东工艺美术学院讲师, 主要研究方向为包装材料以及包装结构。

通信作者: 陈强 (1963—), 男, 北京印刷学院教授、硕导, 主要研究方向为等离子体物理及材料研究。

plasma discharge. The OTR and WVTR of the coated PET film can be reduced to 0.58 mL/(m²·d) and 2.5 g/(m²·d), respectively. DLC film has good barrier property to both oxygen and steam oxygen and can be used in high barrier packaging of food and drug.

KEY WORDS: microwave surface wave; PECVD; diamond-like carbon film; high-barrier pet; acetylene

聚对苯二甲酸乙二醇酯(简称聚酯, PET)薄膜是一种性能比较全面的有机高分子包装材料。PET 从出现之初便被广泛用以替代传统的包装材料(如玻璃、木材、金属等),被应用于包装各种食品、药品和敏感性物品等。然而,当有机薄膜作为包装材料使用时,对其性能,如透氧、透湿、CO₂ 透过性、耐氧化和力学性能等有一定要求^[1-2]。当应用于食品、药品阻隔包装,甚至量子点、OLED 封装等领域时, PET 材料必须具备较高的阻隔性能^[3]。

目前改善 PET 薄膜阻隔性的方法主要有 PET 共混/复合阻隔改性、PET 纳米填充改性、PET 表面涂层改性等^[4-6]。表面涂层改性是在有机薄膜表面涂覆或沉积一层具有高阻隔性能的无机阻隔层。其中,无机氧化硅作为阻隔层是 20 世纪 90 年代由欧洲科学家研究发明的,后来日本科学家使用电子束蒸发沉积技术使其得到推广和应用^[7-10]。近年来,有很多采用等离子体辅助化学气相技术沉积氧化硅阻隔层的研究报道,其不仅工艺简单、设备成本低,且氧化硅阻隔层对水蒸气和氧气都表现出较好的阻隔性能。相比之下,采用等离子体辅助化学气相技术沉积类金刚石薄膜(DLC)作为阻隔层的报告则相对较少。

金刚石薄膜结构中的碳原子以 sp³ 键结合,薄膜导热性好、致密、硬度高;石墨薄膜结构中碳以 sp² 键存在,薄膜摩擦因数小、结构松弛、硬度低。类金刚石薄膜结构中碳原子是以 sp³, sp² 等 2 种键相混合方式的存在,因此,类金刚石膜的结构和性能介于金刚石和石墨之间。理论上,通过调节薄膜结构中碳原子 sp² 和 sp³ 杂化的相对含量,可以控制 DLC 氧气和

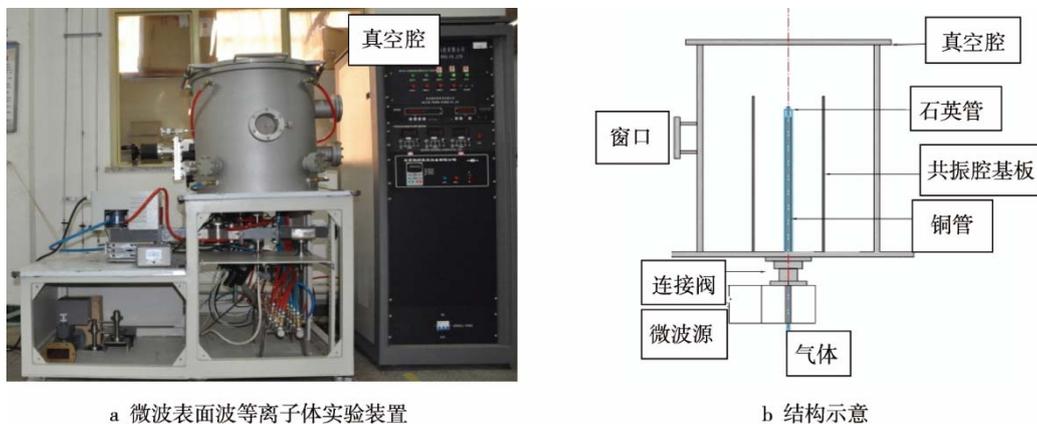
水汽的通过,实现高阻隔层的制备。

国外有在塑料瓶内表面沉积 DLC 薄膜以提高其抗菌性的报道。研究表明,在 PET 瓶内表面沉积 DLC 后其盛装饮料 6 个月内无细菌生长,有较高抑止细菌生长的效果。在国内,北京印刷学院等离子体研究室曾使用电感耦合(ICP)-电容耦合(CCP)双等离子体源在 PET 瓶内表面沉积 DLC 薄膜作为阻隔层进行研究^[11];哈尔滨工业大学报道了采用离子注入方法在 PET 瓶表面制备 DLC 阻隔材料的工作^[12]。然而,这些技术都存在结构和电源复杂,或沉积速率慢等问题。

文中研究采用脉冲微波表面波等离子体源在 PET 表面沉积 DLC 薄膜作为阻隔层的可能性。利用脉冲微波等离子体具有高电离度和高密度、反应前驱体浓度大、活性高及工作气压范围度广等特点,在 PET 薄膜表面可以高速沉积 DLC 阻隔层,实现工业化规模的生产。文中主要研究工艺参数对沉积 DLC 成分和结构、性能的影响。通过变化脉冲微波表面波等离子体源工艺的沉积工艺参数,如放电功率、单体积比、工作气压等,对 DLC 薄膜的化学成分、表面形貌及阻隔性能进行研究,从而探讨工艺参数的可控制性以及 DLC 作为高阻隔层实现工业化生产的可能性。

1 实验设备和条件

PET 表面沉积 DLC 阻隔层是在自主研发的单腔耦合微波表面波等离子体装置进行(见图 1)。2.45



a 微波表面波等离子体实验装置

b 结构示意图

图 1 微波表面波等离子体实验装置结构示意图

Fig.1 Structural diagram of microwave surface-wave PECVD equipment

GHz 微波通过线状天线耦合到谐振腔内, 激发氩气产生氩等离子体。反应气体乙炔 (C_2H_2) 在氩等离子体作用下于 PET 材料表面发生化学反应生长出致密的 DLC 薄膜。实验采用的谐振腔直径为 120 mm。基体采用载玻片、单晶硅片、KBr、PET 薄膜等, 分别对 DLC 薄膜的红外光谱、沉积速率、阻隔性能等结构成分和性能进行测试。透明 KBr 片基体用于分析 DLC 的化学成分和结构; 载玻片 (帆船牌, 厚度为 1~1.2 mm, 尺寸为 25.4 mm×76.2 mm) 基体用于研究薄膜沉积厚度和沉积速率; 单晶 Si 基片主要研究 DLC 薄膜的表面形貌; 使用厚度为 12.5 μm 的 PET 薄膜基片来研究阻隔层 DLC 薄膜的阻隔性能。

傅里叶红外光谱 (FTIR) 分析采用 NICOLET 6700 (Thermo Scientific, USA), 波数范围是 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 $\pm 4 cm^{-1}$ 。原子力显微镜采用美国 Veeco DI INNOVA 系列原子力显微镜, 在大气环境下操作, 测量模式为轻敲模式, 测量范围为 2 $\mu m \times 2 \mu m$, 扫描频率为 1.5 Hz, 得到 AFM 高度图以及相位图。薄膜的水蒸气透过率测量使用的设备型号为 MOCON MODEL 3/33 型水蒸气透过率测试仪 (MOCON 公司, 美国), 测试条件: 样品面积为 50 cm^2 , 测试温度为 34 $^{\circ}C$, 相对湿度为 100%。薄膜的氧气透过率测量采用 Illinois 8001 型 (美国) 氧气透过率测定仪, 样品面积为 50 cm^2 , 测试温度为 23 $^{\circ}C$, 相对湿度为 0%。

2 结果与分析

2.1 脉冲功率的影响

当气体压强为 20 Pa, Ar 与 C_2H_2 的体积比 ($V_{Ar}:V_{C_2H_2}$) 为 1:4, 谐振腔直径为 120 mm, 基片距离天线底部 8 cm, 沉积时间 3 min 时, DLC 薄膜沉积速率随微波脉冲功率的变化结果见图 2, 可以看到, 随着脉冲功率的增加, DLC 薄膜的沉积速率不断增大, 功率在 1000~1500 W 之间时, 增长速率比较

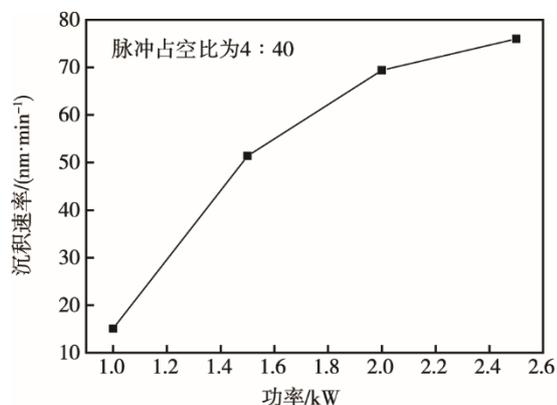


图 2 DLC 薄膜沉积速率与脉冲微波源功率的关系
Fig.2 Relationship between deposition rate of DLC films and pulsed microwave power

快; 在 1500~2500 W 间时, 增长速率开始变缓。通过计算脉冲功率与薄膜沉积速率的比值 (P/D) 可知, 在此参数条件下 DLC 薄膜的生长速率还没达到饱和值, 处于功率亏缺区, 如果继续增加功率, 还会提高 DLC 薄膜的沉积速率。

当气体压强为 20 Pa, $V_{Ar}:V_{C_2H_2}$ 为 1:4 时, 沉积的 DLC 薄膜结构成分分析见图 3。从 FT-IR 红外谱中可以看到, 分析位于 2800~3100 cm^{-1} 范围内 $-CH_x$ 对称和非对称的伸缩振动峰, 以及位于 1100 cm^{-1} 左右的 C—C 直链和 $(CH_3)_2CHR$ 伸缩振动峰^[10-12]可知, 沉积薄膜是含有 $-CH_x$ 的 DLC, 即氢化 DLC。随着脉冲功率的增加, $-CH_x$ 特征峰的强度也相应增大, 说明随着脉冲功率的增加, 沉积的薄膜膜厚也在增加, 薄膜沉积速率也在增大^[13,16-17]。

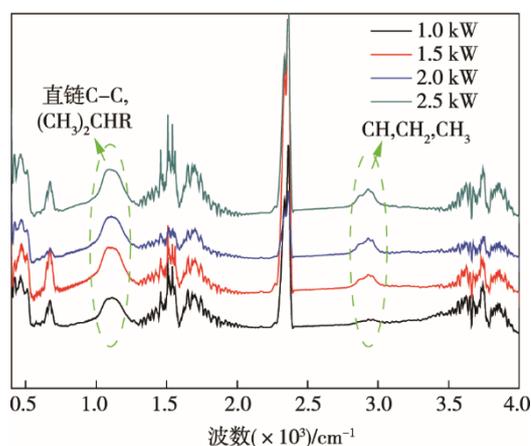


图 3 不同脉冲功率下沉积的 DLC 薄膜的红外谱
Fig.3 FTIR spectrum of DLC films at different impulse powers

不同的结构会得到不同的阻隔性能, 因此脉冲功率对沉积 DLC 结构的影响可能会影响到 DLC 薄膜的阻隔性能。为此在不同脉冲功率下进行沉积 DLC 薄膜的阻隔性能研究, 通过对 PET 薄膜表面沉积 DLC 阻隔层后进行氧气透过率 (OTR) 和水蒸气透过率 (WVTR) 测试, 确定脉冲功率下对应的阻隔性能。当气体压强为 20 Pa, $V_{Ar}:V_{C_2H_2}$ 为 1:4 时, DLC 阻隔层的阻隔性能与输入的脉冲功率关系见图 4。由图 4 可知, DLC 薄膜的氧气和水蒸气阻隔性能随着脉冲功率的变化而变化。当脉冲功率从 1000 W 增大至 1500 W 时, 表面沉积有 DLC 阻隔层的 PET 薄膜对氧气、水蒸气透过率显著降低, 在脉冲功率达到 1500 W 时达到最小。当功率超过 1500 W 后, 薄膜的 OTR 和 WVTR 值反而会会有所增大, 分析认为在功率从 1000 W 增大至 1500 W 时, DLC 薄膜的厚度在不断增加, 其阻隔性能在不断改善; 当微波功率进一步增大后, 不仅 DLC 薄膜的厚度较厚, 其成分也发生变化; 较厚的 DLC 导致其内应力加大, 薄膜发脆, 而成分的变化也不利于阻隔性能的提高。此外, 高功率

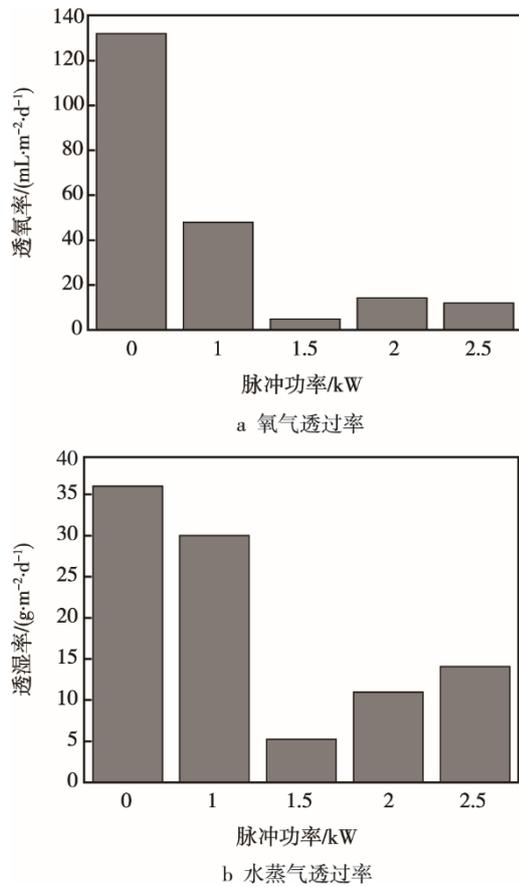


图 4 DLC 阻隔层的阻隔性能与输入的脉冲功率关系
Fig.4 Relationship between the barrier performance of DLC barrier layer and the impulse power input

条件下 Ar 离子的刻蚀或溅射作用有所增加，对薄膜的结构有一定损伤^[1]，薄膜阻隔性能也会发生减弱。

2.2 不同气体比例的影响

在微波表面波 PECVD 技术沉积薄膜的实际应用中，大面积、均匀的薄膜沉积尤其重要。微波表面波沿着天线轴向方向的能量传输是一个逐步耗散过程，因此薄膜沿着天线方向的沉积速率分布会不均匀。气体的成分对沉积薄膜速率和均匀性影响见图 5，沉积薄膜速率和均匀性与气体成分的关系见表 1。由图 5 和表 1 可知，在纯 C₂H₂ 放电制备的 DLC 薄膜中，天线底部薄膜的沉积速率接近 500 nm/min，上部沉积 DLC 较少，特别是在天线的中上部，沉积速率较低，沉积薄膜的均匀性 (σ) 较差。当加入 Ar 于 C₂H₂ 中时，DLC 沉积速率虽有所降低，但薄膜均匀性会有较大改善。如图 5a 所示，纯 C₂H₂ 放电时，随着天线高度的增加，DLC 薄膜的沉积速率降低很快；天线底部薄膜的沉积速率接近 500 nm/min，而在天线顶端，沉积速率只有 6.38 nm/min。当加入一定比例的 Ar 稀释气体后，DLC 沉积速率会随着天线高度的增大有所提高，DLC 的平均沉积速率也在增大，薄膜的均匀性也有改善，由原来的 19.5%改善为 3.9%。如果将天线

高度再增加，DLC 薄膜的沉积速率也会增加。分析认为仅在纯 C₂H₂ 放电时，等离子体密度较低，等离子体密度的降低使微波沿着天线传输功率的衰减较快，造成纯 C₂H₂ 放电时沿着天线的沉积速率快速降低。在天线底部，因为产生了较高浓度的 C_xH_y，C，H 活性粒子或离子，其浓度比 Ar/C₂H₂ 混合气体放电时高，因而薄膜的沉积速率较快。当加入 Ar 后，由于 Ar 分子比 C₂H₂ 容易被激发，发生潘宁电离产生亚稳态 Ar，其可以促进 C₂H₂ 电离，因此提高了等离子体的密度。此外，微波表面波传播距离远，从而提高了薄膜的平均沉积速率，薄膜沿天线方向的均匀性也得到改善。若加入 Ar 的含量较少时，如图 5b 所示，V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:8，沉积 DLC 薄膜的均匀性和纯 C₂H₂ 类似，薄膜的均匀性较差，所以 Ar 与 C₂H₂ 的体积比值对薄膜沉积速率和均匀性有较大影响。

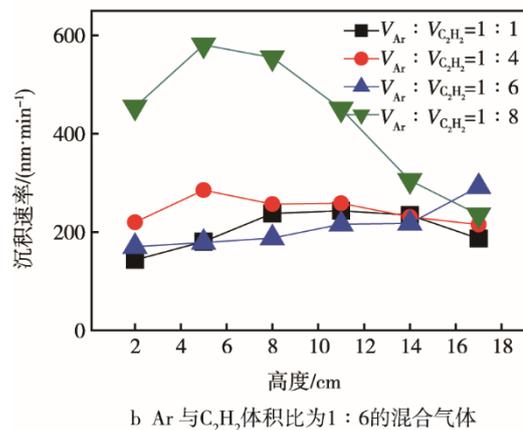
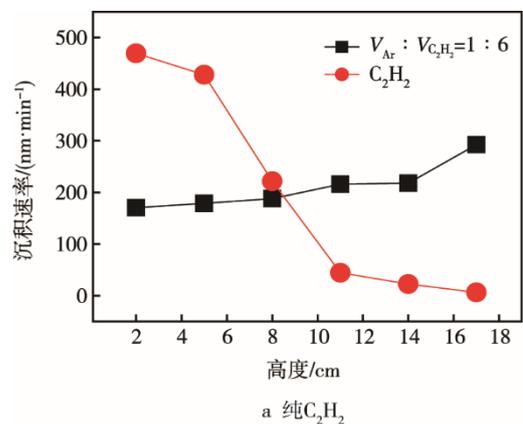


图 5 气体的成分对沉积薄膜速率和均匀性影响
Fig.5 Influence of gas ratio on deposition rate and uniformity of deposited films

表 1 沉积薄膜速率和均匀性与气体成分的关系
Tab.1 Relationship between DLC deposition rate and uniformity with gas ratio

V _{Ar} :V _{C₂H₂}	平均沉积速率/(nm·min ⁻¹)	均匀度/%
1:1	29	5.8
1:4	35	3.9
1:8	61	19.5

对不同气体比例下的沉积 DLC 阻隔层进行阻隔性能测量, 见图 6, 随着 C₂H₂ 比例的增加, DLC 阻隔层的 OTR 和 WVTR 都在降低, 在 V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:4 时发生一个突变。当 V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:6 时, OTR 和 WVTR 分别为 0.58 mL/(m²·d)和 2.5 g/(m²·d), 达到最低点。随后, 随着 C₂H₂ 加入量的加大, 其阻隔性变化不大。

由图 6 可知, DLC 阻隔层的 OTR 和 WVTR 在 V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:4 时, 发生了一个跃变; 在 V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:6 时, OTR 和 WVTR 达到最低。为此对沉积的 DLC 薄膜进行表面形貌分析。

不同体积比条件下沉积 DLC 薄膜的 AFM 图见图 7。由图 7 可知, 可以看到单体 Ar 与 C₂H₂ 的体积比对阻隔层 DLC 薄膜的表面形貌影响很大。由图 7a—b 可知, 当 Ar 含量较多时, 沉积的 DLC 薄膜粗糙度大(V_{Ar}:V_{C₂H₂} =1:1, R_a=17.7 nm; V_{Ar}:V_{C₂H₂} =1:2, R_a=12.7 nm) 颗粒大、薄膜不致密。很显然, 这样的薄膜为气体分子的渗透提供了通道, 不具备高阻隔性能。随着 C₂H₂ 含量逐渐增加, DLC 薄膜变得致

密(见图 7c), 薄膜粗糙度减小(V_{Ar}:V_{C₂H₂} =1:4, R_a=3.13 nm), 表面颗粒明显变小, 颗粒之间的间隙减小, DLC 薄膜阻隔性能得到提高。

2.3 脉冲占空比影响

在脉冲微波表面波等离子体沉积 DLC 薄膜沉积过程中, 脉冲占空比 t_{on}:t_{off} (t_{on} 为脉冲持续时间, t_{off} 为脉冲间隔时间) 的改变也会对沉积速率、薄膜结构以及薄膜性能产生影响。DLC 沉积速率与脉冲占空比的关系(脉冲功率为 1500 W, V_{Ar}:V_{C₂H₂} =1:4) 见图 8。由图 8 可知, 当脉冲占空比在 2:40 到 6:40 的范围内变化时, 薄膜的沉积速率随 t_{on} 值增加而增大; 当脉冲占空比继续增加到 8:40 时, 沉积速率则出现明显的降低。这主要是由于 DLC 薄膜沉积是一个生长与刻蚀相互竞争的过程, 当 t_{on} 增加时, 输入的微波有效功率增加, 前驱体浓度高, DLC 薄膜的沉积速率会增加; 当占空比增加至 8:40 时, 刻蚀作用增加^[18—19], 则 DLC 薄膜的沉积速率下降^[8]。

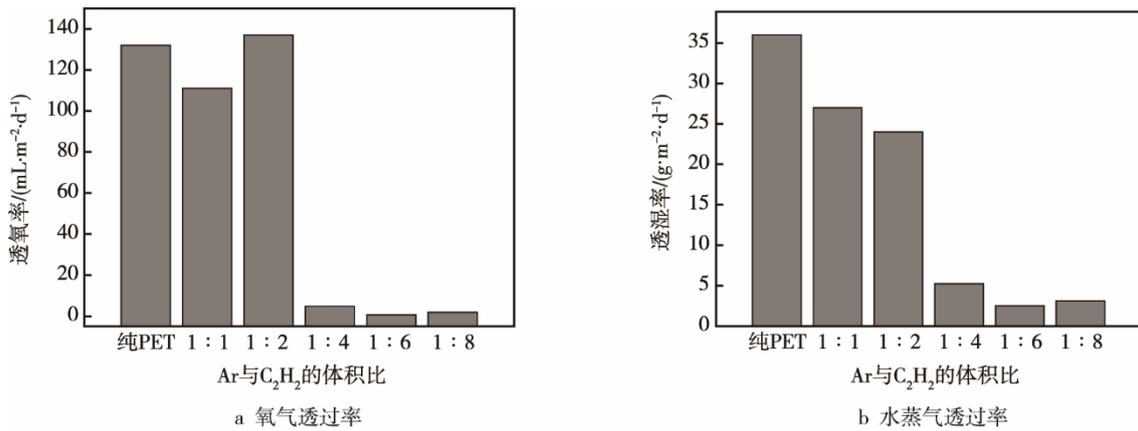


图 6 DLC 薄膜阻隔性能与 Ar 和 C₂H₂ 体积比关系
Fig.6 Relationship between barrier performance of DLC film and Ar to C₂H₂ volume ratio

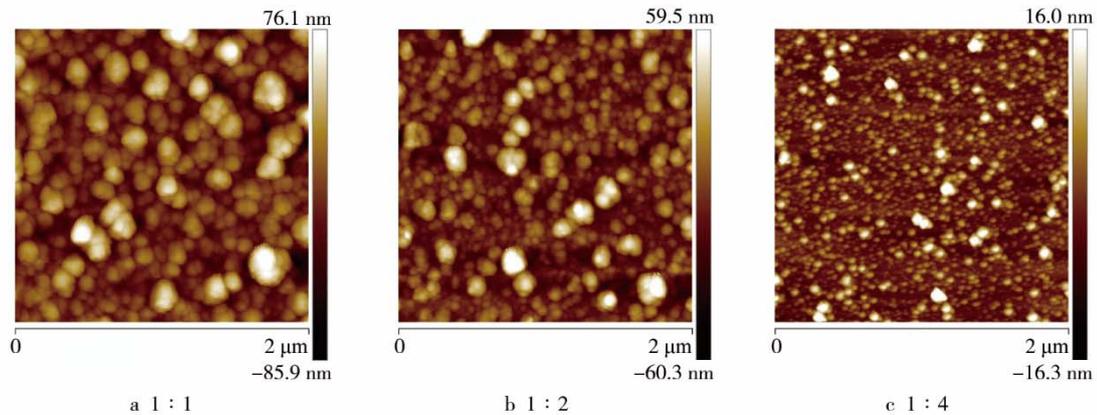


图 7 DLC 薄膜表面形貌与体积比 (Ar 和 C₂H₂) 的关系
Fig.7 Relationship between surface appearance of DLC film and volume ratio (Ar to C₂H₂)

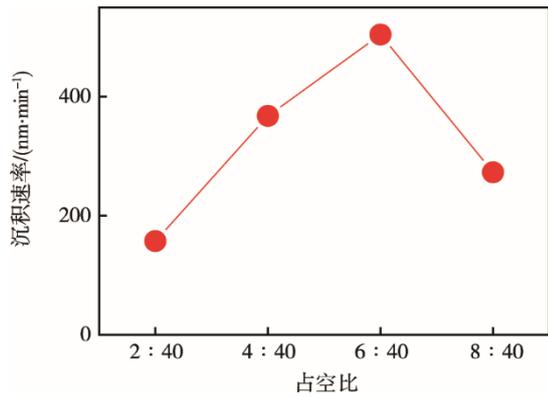


图 8 DLC 沉积速率与脉冲占空比的关系

Fig.8 Relationship between deposition rate of DLC film and pulse duty factor

在不同脉冲占空比条件下沉积的 DLC 薄膜 FT-IR 结果见图 9。由图 9 可知，沉积的 DLC 薄膜具有显著的—CH_x 伸缩振动吸收峰，包含—CH_x 对称和非对称伸缩振动峰及 C—C 直链和(CH₃)₂CHR 的伸缩振动峰。当占空比为 6:40 时，薄膜中—CH_x 伸缩振动吸收峰最强，说明此条件下沉积速率最快；当占空比为 8:40 时，薄膜中—CH_x 的伸缩振动吸收峰降低，薄膜厚度减小，沉积速率变慢。这与图 6 测量的沉积速率结果相一致。分析认为占空比增加至 8:40 时，薄膜的沉积速率较小、薄膜厚度减少，这是因为放电过程中产生的 Ar 离子导致沉积薄膜的溅射和刻蚀作用增大，进而使薄膜的沉积速率下降。

PECVD 沉积薄膜在生长过程中存在生长和刻蚀并存的竞争过程 (CAP 机制) [18—19]，这对薄膜的沉积速率有较大影响，可能对 DLC 的阻隔性能也有影响。DLC 薄膜的阻隔性能随脉冲占空比的变化曲线见图 10，分别显示出了不同脉冲占空比下沉积 DLC 阻隔层 PET 薄膜的 OTR 和 WVTR 数据。从图 10 中可以看到，当占空比为 4:40 和 6:40 时，薄膜的阻隔性能表现优异，OTR 为 4.8 mL/(m²·d)，WVTR 为

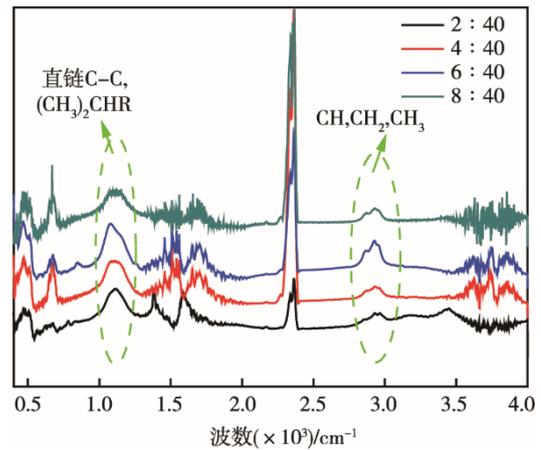


图 9 不同脉冲占空比下沉积的 DLC 薄膜红外吸收谱

Fig.9 FT-IR spectrum of the DLC films with various pulse duty factor

2.7 g/(m²·d)，分别为空白 PET 薄膜 OTR 的 1/26 (OTR 为 13 mL/(m²·d)) 和 WVTR 的 1/13 (WVTR 为 36 g/(m²·d))，这种阻隔性较好的 DLC 薄膜可以用于具有高阻隔性能要求的食品、药品包装。

当微波脉冲功率为 1500 W，脉冲占空比为 4:40 时，薄膜的阻隔性较好。为此分析一下在这个条件下沉积 DLC 薄膜的表面形貌。当脉冲功率为 1500 W，脉冲占空比为 4:40 时，制备的 DLC 薄膜表面形貌、三维图及截面高度见图 11。从图 11 中可以看出，该条件下制备的 DLC 薄膜表面平整、粗糙度小 (R_a=2 nm)、颗粒大小均匀、薄膜结构致密，没有明显的缺陷。这对提高 PET 薄膜的阻隔性能非常重要。

2.4 工作气压影响

当 V_{Ar}:V_{C₂H₂} 为 1:1 时，工作气压对 DLC 薄膜沉积速率和化学结构的影响见图 12。从图 12a 可以看到，随着工作气压增加，薄膜的沉积速率增大。这是因为随着工作气压增加，等离子体密度增加，反应前驱体的浓度会增大，产生的 DLC 沉积活性粒子浓

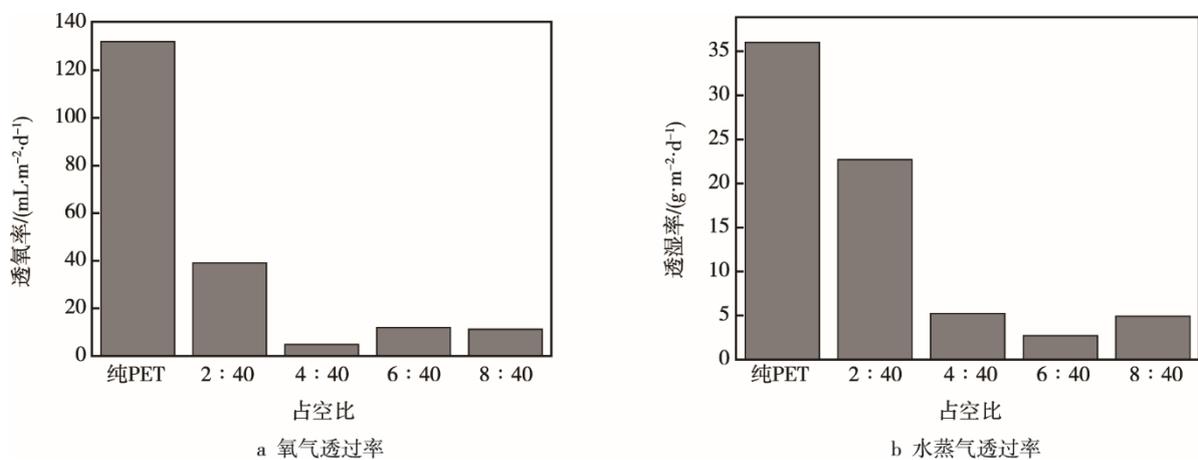


图 10 DLC 薄膜的阻隔性能随脉冲占空比的变化曲线

Fig.10 Barrier properties of the DLC film with pulse duty factor

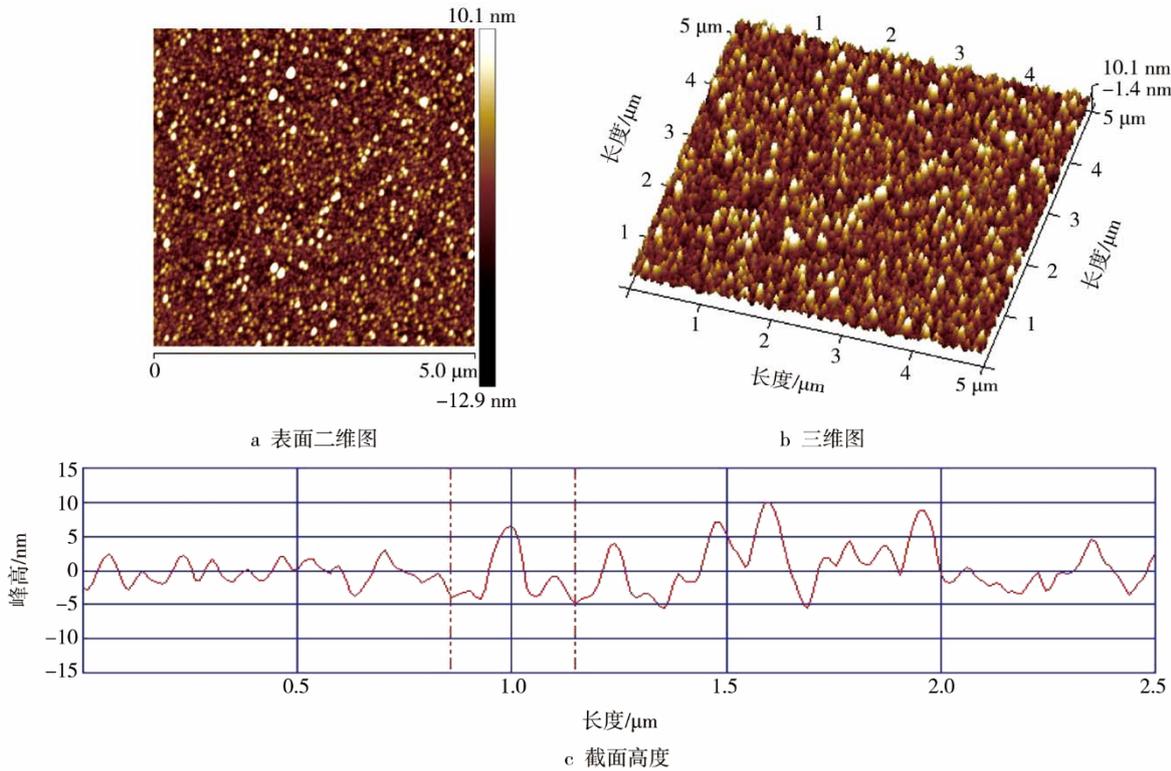


图 11 DLC 薄膜的表面形貌 AFM 图
Fig.11 AFM images of DLC film

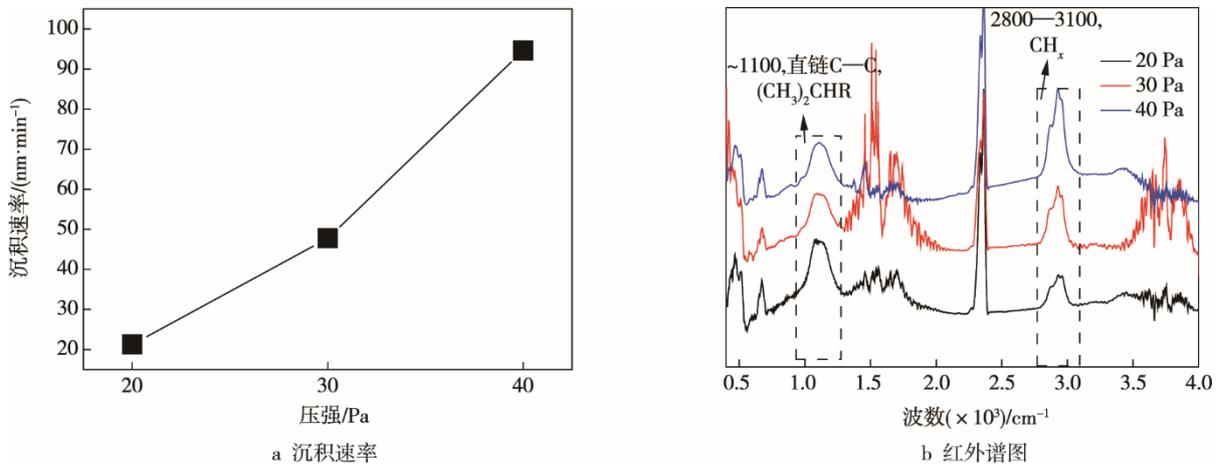


图 12 工作气压对 DLC 薄膜的影响
Fig.12 Effect of working pressures on DLC film

度增大,因而薄膜的沉积速率提高。从图 12b 的 FTIR 中可以看到,工作气压越高,位于 2900 cm^{-1} 处的 —CH_x 伸缩振动特征峰越强,而位于 1100 cm^{-1} 左右的 C—C 直链和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHR}$ 的伸缩振动峰没有明显变化。在 30 Pa 条件下, 1580 cm^{-1} 附近的出现 C=C 伸缩振动峰;在 $3500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 间出现强峰,这是 —OH 的吸收峰^[5-7]。

对上述表面沉积有 DLC 阻隔层的 PET 薄膜进行阻隔性能测试,测试结果见表 2。由表 2 可知,高气压时工作气压的改变对薄膜 OTR 和 WVTR 的影响

并不是很明显, PET 薄膜的 OTR 和 WVTR 降低较小,即高气压沉积的 DLC 薄膜对阻隔性能并没有较大改善。

不同工作气压下沉积 DLC 薄膜的表面 AFM 形貌见图 13,对高气压沉积 DLC 薄膜的表面形貌进行分析可知,高气压沉积的 DLC 薄膜粗糙、颗粒较大、表面结构不致密,且存在明显的孔隙缺陷。工作气压越大,团簇的颗粒越大,薄膜的表面粗糙度也增大,缺陷也越明显,颗粒间的间隙就增大,气体则容易通过,进而导致阻隔性能降低。

表 2 不同工作气压下沉积的 DLC 薄膜的阻隔性能
Tab.2 Barrier properties of DLC films at different pressures

工作气压/Pa	DLC 薄膜厚度/nm	WVTR/(g·m ⁻² ·d ⁻¹)	OTR/(mL·m ⁻² ·d ⁻¹)
20	212.84	11	102
30	477.5	10	90
40	945.7	16	110

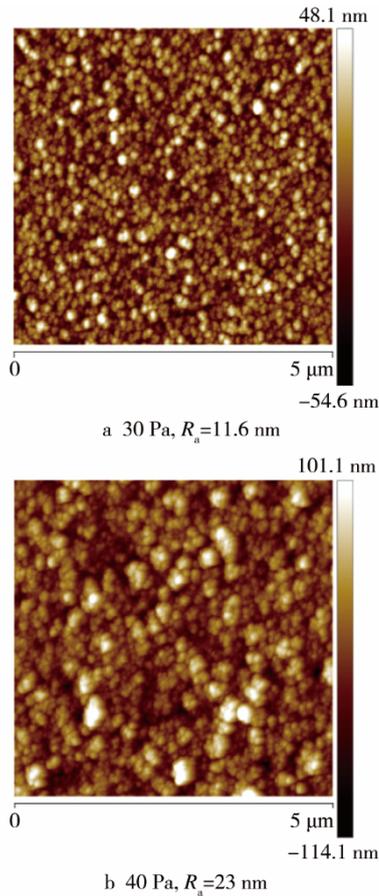


图 13 不同工作气压下沉积 DLC 薄膜的表面 AFM 形貌
Fig.13 AFM images of DLC films at different pressures

通过上述数据可以得到，随着工作气压的增加，虽然薄膜的沉积速率得到提高，对薄膜表面形貌没有产生不良影响，但 DLC 薄膜的阻隔性能也没有发生太大变化。分析认为，虽然工作气压越高，等离子体的浓度就越大，薄膜沉积速率增加，但等离子体的能量下降，粒子平均自由程降低，使结合能较低，进而导致薄膜颗粒较大、表面粗糙、不致密。

3 结语

文中研究了采用脉冲微波表面波 PECVD 沉积 DLC 薄膜时工艺参数对性能的影响。研究发现，在一定工艺条件下，有机薄膜 PET 表面沉积 DLC 阻隔层可以提高其氧气和水蒸气的阻隔性能。通过优化沉积参数，得知在功率为 1500 W， $V_{Ar} : V_{C_2H_2}$ 为 1 : 6，脉

冲占空比为 6 : 40 时，OTR 降低到 0.58 mL/(m²·d)，WVTR 降低到 2.5 g/(m²·d)。还发现 Ar 气的加入会改善薄膜的沉积速率和均匀性。虽然纯 C₂H₂ 制备 DLC 薄膜的沉积速率较快，但薄膜均匀性较差。Ar 气虽使 DLC 薄膜的沉积速率有所降低，但 DLC 薄膜的均匀性得到提高。在脉冲放电沉积 DLC 薄膜时，随着脉冲功率和脉冲占空比中 t_{on} 的增加，DLC 薄膜的沉积速率和阻隔性都呈现出先提高后降低的趋势，薄膜均匀性变好。增加工作气压虽可以提升薄膜的沉积速率，但阻隔性能会随着工作气压的增加而降低。这些工艺参数的影响研究对脉冲微波表面波 PECVD 技术在 DLC 阻隔层应用于阻隔包装，并将其工业化生产会有一定的指导意义。

参考文献：

- [1] NEUVILLE S, MATTHEWS A. A Perspective on the Optimization of Hard Carbon and Related Coatings for Engineering Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(3): 6619—6653.
- [2] 徐丹. 浅谈包装材料的阻隔性与食品品质[J]. *上海包装*, 2016(8): 39—41.
XU Dan. Discussion on the Barrier Property and Food Quality of Packaging Materials[J]. *Shanghai Package*, 2016(8): 39—41.
- [3] 刘杰, 邓玉明, 陈月平. PET 啤酒瓶阻隔技术的研究进展[J]. *塑料制造*, 2013, 9: 61—66.
LIU Jie, DENG Yu-ming, CHEN Yue-ping. The Research Progress on Barrier Technology of PET Beer Bottle[J]. *Plastics Manufacture*, 2013, 9: 61—66.
- [4] 苏启枝, 林勤保, 钟怀宁, 等. 纳米-塑料复合食品包装中的纳米成分及其迁移研究进展[J]. *食品科学*, 2017(9): 1—15
SU Qi-zhi, LIN Qin-bao, ZHONG Huai-ning, et al. Research Progress on Nanomaterials on Nano-plastic Composite Food Packaging and Their Migration: a Review[J]. *Food Science*, 2017(9): 1—15.
- [5] 唐智鹏, 陈晨伟, 谢晶. 抗菌活性包装膜及其控释技术的研究进展[J]. *包装工程*, 2018, 39(5): 99—104.
TANG Zhi-peng, CHEN Chen-wei, XIE Jing. Research Progress of Antibacterial Active Packaging Film and Its Controlled Release Technology[J]. *Packaging Engineering*, 2018, 39(5): 99—104.
- [6] 许文才, 付亚波, 李东立, 等. 食品活性包装与智能

- 标签的研究及应用进展[J].包装工程, 2015, 36(5): 1—10.
- XU Wen-cai, FU Ya-bo, LI Dong-li, et al. Research and Application Progress of Food Active Packaging and Smart Labels[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(5): 1—10.
- [7] 魏海英, 郭红革, 陈强. 环境友好型复合纳米材料在食品包装中的应用[J]. 包装工程, 2017, 38(19): 29—34.
- WEI Hai-ying, GUO Hong-ge, CHEN Qiang. Application of Environmentally Friendly Nanocomposites in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(19): 29—34.
- [8] 许平飞, 王向未. 罐藏食品多层共挤阻隔包装共挤技术工艺发展情况[J]. 轻工科技, 2016(6): 20—21.
- XU Ping-fei, WANG Xiang-mo. Development of Multi-layer Co-extrusion Barrier Packaging for Canned Food[J]. Light Industry Science and Technology, 2016(6): 20—21.
- [9] SUZUKI T, KODAMA H. Diamond-like Carbon Films Synthesized under Atmospheric Pressure Synthesized on PET Substrates[J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18: 990—994.
- [10] HIDEYUKI K, AKIRA S. Gas Barrier Properties of Carbon Films Synthesized by Atmospheric Pressure Glow Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 913—917.
- [11] 杨莉, 张受业, 陈强. PET瓶内镀DLC薄膜的结构成分及其阻隔性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(S1): 59—64.
- YANG Li, ZHANG Shou-ye, CHEN Qiang. DLC Barrier Layer on the PET Bottle Surface by PECVD[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(S1): 59—64.
- [12] 李景. 聚酯圆筒内表面阻隔DLC薄膜制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- LI Jing. Preparation and Properties of Gas Barrier DLC Film on the Inner Wall of Cylindrical Pet Foils[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010.
- [13] JIANG L H, TAN X Y, XIAO T, et al. The Influence of Methane Flow Rate on Microstructure and Surface Morphology of a-SiC:H Thin Films Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition Technique[J]. Thin Solid Films, 2017, 622: 71—77.
- [14] RODIL S E, FERRAIA C, ROBERTSON J, et al. Raman and Infrared Modes of Hydrogenated Amorphous Carbon Nitride[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 516(89): 5425—5430.
- [15] OGINO A, NAGATSU M. Gas Barrier Properties of Hydrogenated Amorphous Carbon Films Coated on Polymers by Surface-wave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. Thin Solid Films, 2007, 515: 3597—3601.
- [16] NASIEKA I, STRELCHUCK V, STUBROV Y, et al. Influence of Reacting Gas Content on Structural and Electro-physical Properties of Nanostructured Diamond Films Grown by Chemical Vapor Deposition with Crossed E/H Field Glow Discharge Stabilization[J]. Thin Solid Films, 2016, 616: 297—302.
- [17] 刘磊, 王涛. 直流/射频耦合反应磁控溅射法类金刚石薄膜的制备与分析[J]. 功能材料, 2017, 8: 1209—1214.
- LIU Lei, WANG Tao. Preparation and Analysis of Diamond-like Carbon Films by DC/RF Coupling Reactive Magnetron Sputtering[J]. Functional Materials, 2017, 8: 1209—1214.
- [18] CICALA G, BRUNO P, LOSACCO A M. PECVD of Hydrogenated Diamond-like Carbon Films from CH₄-Ar Mixtures: Growth Chemistry and Material Characteristics[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13: 1361—1365.
- [19] MANIS-LEVY H, LIVNEH T. Effect of Radio-frequency and Low-frequency Bias Voltage on the Formation of Amorphous Carbon Films Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Plasma Science & Technology, 2014, 10: 954—959.