

ZnO/SiO₂ 复合薄膜的制备及其阻隔性能研究

王超楠¹, 卢加永¹, 鲁昕², 罗胜耘¹

(1. 贵州民族大学 材料科学与工程学院, 贵阳 550025;

2. 宁波华丰包装科技有限公司, 浙江 宁波 315480)

摘要: **目的** 为了进一步提高氧化锌(ZnO)沉积复合薄膜对氧气的阻隔能力, 探索其应用于食品和药品包装材料的可行性。**方法** 采用射频磁控溅射技术(RF), 以ZnO和二氧化硅(SiO₂)为靶材, 在PET塑料表面同时沉积, 制备ZnO/SiO₂复合薄膜包装材料, 并详细分析SiO₂的引入对ZnO沉积膜微观结构和阻隔能力的影响, 优化ZnO/SiO₂的制备工艺。**结果** SiO₂的引入, 使ZnO纳米颗粒的形状由片状燕麦变成了球形, 当功率密度比 P_{SiO_2}/P_{ZnO} 为0.67, 氩气流量为20 mL/min, 沉积时间为20 min, 工作气压为0.5 Pa时, ZnO/SiO₂复合薄膜的氧气透过率降低为0.462 mL/(m²·d), 水蒸气透过率有所增加, 为0.367 g/(m²·d)。**结论** 引入合适比例的SiO₂, 可有效提升ZnO沉积层对氧气渗入的阻隔能力, 但SiO₂引入量过高时, 会加剧纳米裂纹, 对复合薄膜的阻隔能力不利。

关键词: 射频磁控溅射; ZnO/SiO₂复合薄膜; 透氧率; 透水率

中图分类号: TB487; TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)07-0107-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.014

Preparation of ZnO/SiO₂ Composite Film and Its Barrier Performance

WANG Chao-nan¹, LU Jia-yong¹, LU Ting², LUO Sheng-yun¹

(1. College of Material Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China;

2. Ningbo Huafeng Package Co., Ltd., Ningbo 315480, China)

ABSTRACT: The work aims to further improve the barrier ability to oxygen and the feasibility of zinc oxide (ZnO) deposited composite film in food and pharmaceutical packaging materials. With ZnO and SiO₂ as targets, ZnO/SiO₂ composite films were prepared and deposited on PET substrates via RF magnetron co-sputtering. The influence of SiO₂ on the microstructure and barrier ability of ZnO deposited film was analyzed in detail, and the preparation process of ZnO/SiO₂ was optimized. The introduction of SiO₂ changed the shape of ZnO nanoparticles from flaky oat to sphere. When the power density ratio P_{SiO_2}/P_{ZnO} was 0.67, the Ar flux was 20 mL/min and the deposition time was 20 min. When the work pressure was 0.5 Pa, the OTR of ZnO/SiO₂ composite film decreased to 0.462 mL/(m²·d), and the WVTR increased to 0.367 g/(m²·d). The introduction of appropriate proportion of SiO₂ can effectively improve the barrier ability of ZnO deposit to oxygen penetration, but when the amount of SiO₂ introduced is too high, nano-cracks will intensify, which is unfavorable to the barrier ability of the composite film.

KEY WORDS: RF magnetron co-sputtering; ZnO/SiO₂ composite film; OTR; WVTR

收稿日期: 2019-09-01

基金项目: 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2016]162); 贵州民族大学一般项目(GZMU[2019]YB26)

作者简介: 王超楠(1986—), 女, 博士, 贵州民族大学副教授, 主要研究方向为高阻隔包装薄膜、新能源材料。

阻隔性包装材料在食品、药品等行业应用极为广泛,可以通过阻止水蒸气、氧气以及有害物质等小分子的渗入,延长包装内容物保质期及货架时间^[1-2]。大部分阻隔性包装材料是高分子塑料,聚合物自身对水、氧等气体小分子的阻隔能力仍待进一步提升,因此如何有效提升包装塑料的阻隔技术已成为包装行业的研究热点。目前,制备高阻隔包装材料的常用方法主要包括添加纳米填料、多层结构(共挤)、薄膜涂覆等。依据制备过程,大致可以分为2种:将阻隔性更强的材料混入塑料母料中再生成塑料;在塑料基材表面溅射沉积制备高阻隔性材料。再生塑料的制备技术与包装减量化的总体趋势不符,且制备过程中会大量使用挥发性有机溶剂,而塑料基材以常见的塑料为基材,具备广阔的应用前景^[3-5]。

射频磁控溅射技术是指在交流电压作用下,因为阴极和阳极的电位相互调换,导致阴极溅射交替式在两极间发生,所以对靶材没有导电的要求。此外,还具备衬底温度低、沉积速率快、溅射尺寸可调节控制等优点,是制备高阻隔薄膜的首选。

能进行溅射沉积的金属氧化物较多,如 MgO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ 等,其中氧化铝沉积膜在光学及电子等方面具有独特的应用优势^[6-9]。镀铝膜在制备方法、微观结构特征及结合界面等方面都已进行较为深入的研究。由于 Al 镀膜不具备微波透过、透明、耐蒸煮等特征,因此大量研究开始集中于 ZnO, SiO₂, ITO 及 DLC 等透明陶瓷薄膜^[10-15]。其中,关于 SiO₂ 复合膜的制备工艺与机理研究最为透彻,其对水蒸气、氧气的阻隔能力比较理想,但溅射过程中受“岛补效应”制约,所得的无机氧化物阻隔层存在严重的纳米裂纹,其柔韧性以及耐折叠性能仍没有得到有效改善^[16]。前期研究结果表明,ZnO 具有溅射速率快和微观形貌可控等优点,其沉积复合膜对水蒸气的阻隔能力也较为理想,适用于高阻隔包装薄膜,但对氧气阻隔能力仍不理想^[17]。

据文献报告,与单靶材溅射法所制复合薄膜相比,双靶材溅射法沉积制备的阻隔膜,表面更加致密、均匀,阻隔能力更强^[18]。为进一步提高 ZnO 沉积膜的氧气阻隔能力,文中分别以 ZnO 和 SiO₂ 为靶材,采用双靶材溅射法沉积制备 ZnO/SiO₂ 复合薄膜,并研究其制备工艺与形貌、阻隔能力之间的关系。

1 实验

1.1 实验与仪器

主要材料:基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜,厚度为 12 μm,实验室测得其氧气透过率(OTR)为 62.13 mL/(m²·d),水蒸气透过率(WVTR)为 7.13 g/(m²·d),乙醇纯度为 95%,分析纯度为

99.99% 2个靶材分别为 ZnO 和 SiO₂,纯度为 99.99%。通过调节溅射参数,复合阻隔膜阻隔层厚度控制在(2±5%)μm。

主要仪器:卷绕式磁控溅射镀膜仪, JRJ-400, ZnO 和 SiO₂ 靶材尺寸为 74.7 mm×4 mm,靶基距为 80 mm,2个靶材同时溅射,相对放置,北京泰科诺科技有效公司;扫描电子显微镜, IGMAX-X-Max 20, 蔡司公司;X射线能谱仪为英国牛津 INCA-350型,加速电压设置为 30 kV;X射线衍射仪(XRD),电压设置为 40 kV,电流设置为 30 mA,发射源为 Cu 靶, Ka 射线, λ=0.154 056 nm,普通扫描为 4~6 (°)/min,精细扫描为 0.5~1 (°)/min,荷兰帕纳科锐影;透氧仪, OX-TRAN Model 2/21,检测薄膜样品对氧气的阻隔能力,精度为 10⁻⁶ mL/(m²·d),美国 Mocon;水蒸气透过率测试系统, W3/330,测试薄膜对水蒸气的阻隔性能,精度为 0.001 g/(m²·d), Labthink/兰光。

1.2 ZnO/SiO₂ 薄膜的制备

将 PET 塑料先后置入无水乙醇、去离子水、丙酮中分别超声清洗 20 min,除去表面灰尘。普通吹风机吹干后,采用预溅射清洗,除去表面油污,气氛为纯度是 99.95%的氩气,溅射功率为 60 W,溅射时间为 150 s,预溅射后,进行溅射镀膜。

2 结果和分析

2.1 双靶材功率密度比对薄膜组分的影响

当氩气流量为 30 mL/min,工作气压为 0.8 Pa,沉积时间为 30 min 时,不同溅射功率密度比的 XPS 图谱见图 1。如图 1 所示,不同功率密度比溅射所得复合薄膜的 XPS 全图中,同时出现了不同强度的 Zn 2p_{3/2}, Si 2p 以及 O 1s 峰,表明 SiO₂ 与 ZnO 被同时溅射进入了沉积层, ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜制备成功。且随着输入 SiO₂ 靶材的功率逐渐增大,在 ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜中, Si、O 峰强度逐渐增强, Zn 峰强度减弱,对应 Si 和 O 的含量增加,而 Zn 含量降低,表明通过控制溅射功率密度比,能较好调节沉积层中 ZnO 和 SiO₂ 的含量比。如图 1b 所示, Zn 自旋轨道分裂为以 1045.1 eV 和 1022.1 eV 为中心的 2 个强峰,分别对应于 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2} 峰,说明沉积层中的 Zn 元素主要以 Zn²⁺ 的状态存在^[19-20]。如图 1c 所示, 102.3 eV 与 103.6 eV 之间, Si 2p 出现了位于 100.6, 101.7, 102.6 和 103.8 eV 的 XPS 分峰,分别对应于 Si⁺, Si²⁺, Si³⁺ 和 Si⁴⁺, 表明除 SiO_x 之外, Si 或许与基膜中的 C 和 H 之间形成 C-Si 和 H-Si 键,可以有效增加沉积层与基膜的粘结力。如图 1d 所示, O 1s 峰被拟合合成 530.8 eV 和 529.8 eV 2 个高斯峰,

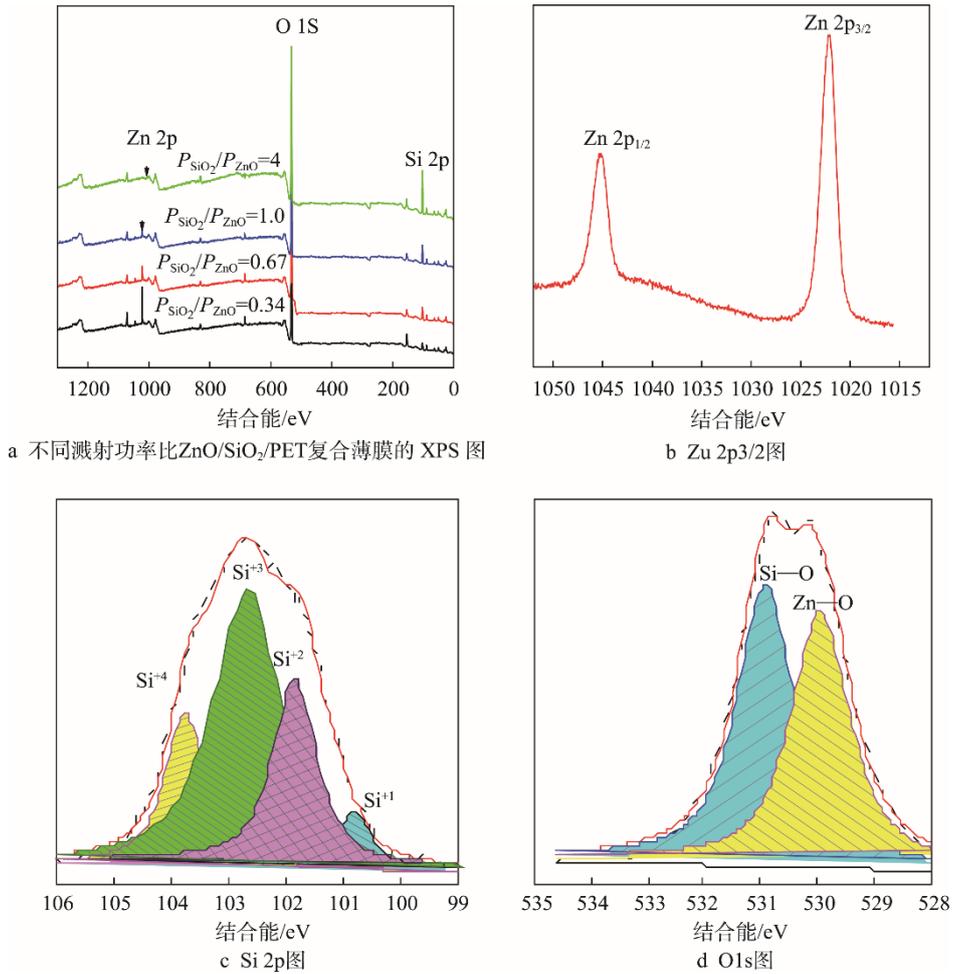


图 1 不同溅射功率比 ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜的 XPS 及其 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=1$ 时的元素分峰
Fig.1 XPS spectrum of ZnO/SiO₂/PET composite film at different sputtering power ratios and its element peak graph with the $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=1$

表明沉积层中的 O 元素主要以 O²⁻ 的形式存在，分别对应于 Zn-O 和 Si-O 键。

2.2 双靶材功率密度比对薄膜微观形貌的影响

当氩气流量为 30 mL/min，工作气压为 0.8 Pa，沉积时间为 30 min 时，不同溅射功率密度比生成的 SEM 图，见图 2。由图 2 可知，在 150 W 溅射功率下，单纯 ZnO 的沉积膜表面平整、致密，呈柳叶形状。加入 SiO₂ 后，ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜的微观形貌发生了较大变化，沉积粒子形状逐渐向球形转变，随着 SiO₂ 含量的增加，尺寸增大，功率密度比 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=1$ ，复合薄膜纳米球直径增加至 40 nm 左右。当 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=1$ 时，继续增加 SiO₂ 靶材的输入功率，会增加沉积膜微观颗粒与颗粒之间的缝隙，加剧环岛效应，不利于提高薄膜的阻隔性能。当功率密度比 P_{SiO_2}/P_{ZnO} 增加至 4 时，纳米球直径减少，复合膜的均匀性明显降低。主要原因是由于 SiO₂ 功率密度过大，薄膜基材出现热蠕变现象，这对于无机氧化

物纳米颗粒的均匀沉积不利。

2.3 双靶材功率密度比对薄膜阻隔能力的影响

当氩气流量为 30 mL/min，工作气压为 0.8 Pa，沉积时间为 30 min 时，ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜对气体小分子的阻隔能力随不同溅射功率密度比的变化曲线见图 3。由图 3 可知，单纯 ZnO 沉积膜 (150 W) 的氧气和水蒸气透过率分别为 2.53 mL/(m²·d) 和 2.17 g/(m²·d)。加入 SiO₂ 后，ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜对水蒸气与氧气的阻隔能力增强，其中水蒸气的阻隔能力明显提升。当功率密度比 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=0.67$ 时，复合薄膜的氧气透过率最低，为 0.512 mL/(m²·d)；功率密度比 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=1.5$ 时，复合薄膜的水蒸气透过率最低，为 0.473 g/(m²·d)；功率密度比 P_{SiO_2}/P_{ZnO} 处于 0.67~2 时，复合薄膜的水蒸气透过率一直处于较低的状态，此比值范围的阻水率和阻氧率状态都较为理想。SiO₂ 功率密度过高时，长时间溅射有可能造成塑料基材蠕变，因此在接下来的研究中，选取的功率密度比 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=0.67$ 。

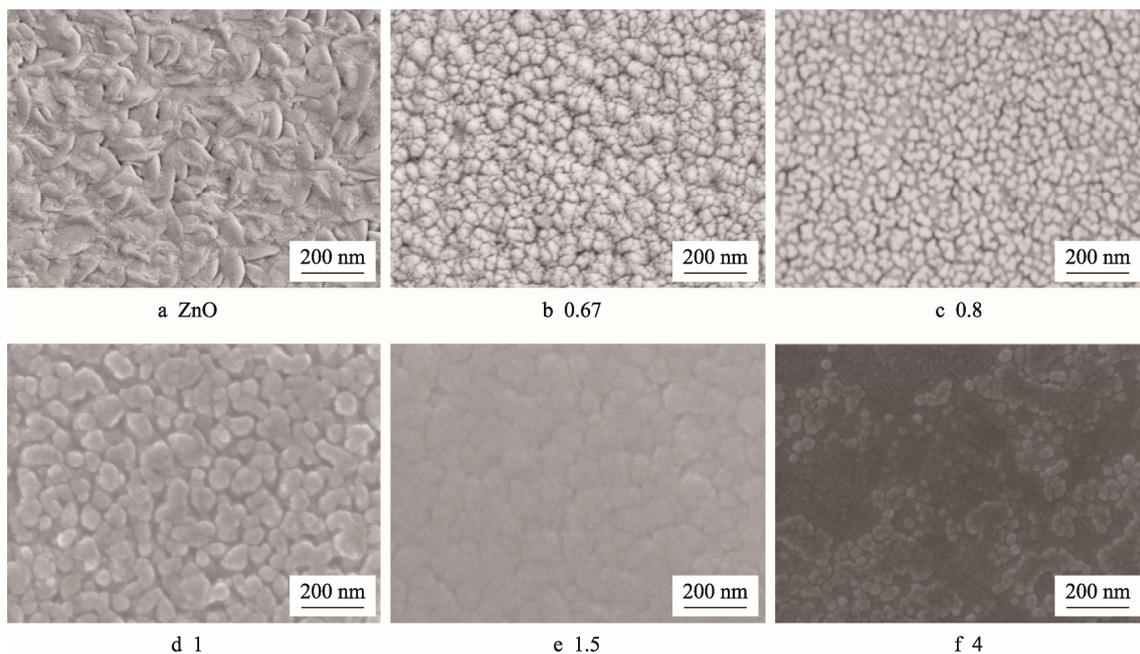


图2 不同功率密度比(P_{SiO_2}/P_{ZnO}) ZnO/SiO₂/PET 复合薄膜的 SEM 图

Fig.2 SEM of ZnO/SiO₂/PET composite film with different power density ratios of P_{SiO_2}/P_{ZnO}

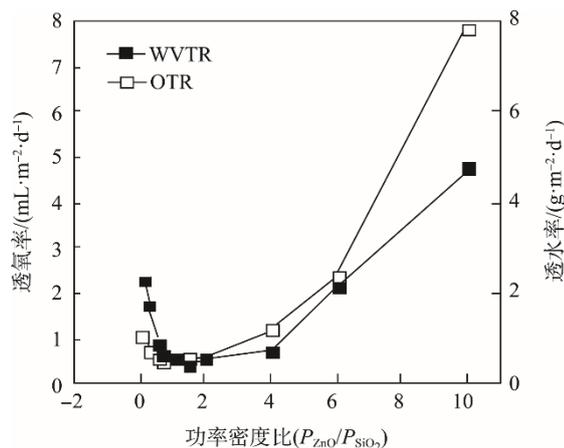


图3 功率密度比与复合薄膜 ZnO/SiO₂/PET 的水蒸气、氧气透过率关系

Fig.3 WVTR and OTR of ZnO/SiO₂/PET composite film dependence on the power density ratio

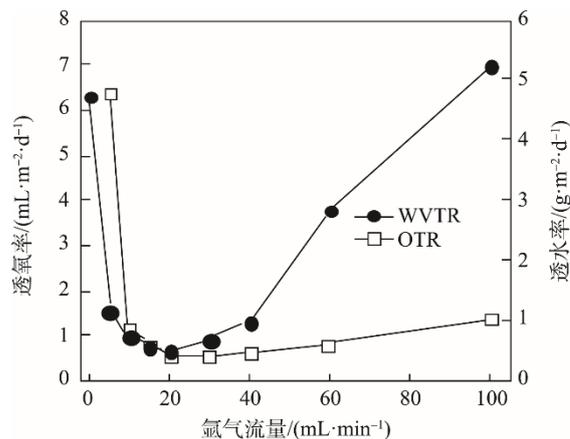


图4 氩气流量与复合薄膜 ZnO/SiO₂/PET 的水蒸气、氧气透过率关系

Fig.4 WVTR and OTR of ZnO/SiO₂/PET composite film dependence on the Ar flux

2.4 氩气流量对复合薄膜阻隔能力的影响

功率密度比 $P_{SiO_2}/P_{ZnO}=0.67$, 工作气压为 0.8 Pa, 沉积时间为 30 min 时, 复合薄膜对水、氧阻隔能力随氩气流量的变化关系, 见图 4。随着氩气流量的增加, 薄膜对水蒸气与氧气的阻隔能力也逐渐增强, 当氩气流量增加至 15 mL/min 时, 趋于稳定状态, 当氩气流量增加到 40 mL/min 后, 阻隔能力开始降低。主要原因是当氩气流量过低时 (低于 10 mL/min), 攻击无机氧化物靶材的工作气体不足, 在单位时间内, 沉积的无机氧化物阻隔层不够厚, 阻隔能力有限。当氩气流量增加至 15~40 mL/min 区间内, 攻击无机氧化物靶材的氩气充足, 单位时间内沉积于基材表面的

无机阻隔层有适合的厚度, 复合包装薄膜对水蒸气以及氧气等气体小分子阻隔能力较强。继续增加氩气流量超过 60 mL/min 时, 攻击无机氧化物靶面的工作气体增多, 溅射飞奔的 SiO₂、ZnO 粒子总数增加, 但同时溅射粒子散射, 氩离子碰撞, “联级碰撞”概率也会随之增加, 导致限定时间内沉积于基材表面的 SiO₂、ZnO 粒子数目降低, 进而影响复合包装膜的阻隔能力, 因此在接下来的研究中, 采用的氩气流量设置为 20 mL/min。

2.5 工作气压对复合薄膜阻隔能力的影响

当功率密度比为 0.67, 氩气流量为 20 mL/min, 沉积时间为 30 min 时, 复合薄膜对水蒸气与氧气等

阻隔能力随工作气压的变化关系，见图 5。工作气压低于 0.3 Pa 时，薄膜对水蒸气与氧气的阻隔能力随工作气压的增大呈增强趋势；工作气压为 0.2~0.6 Pa 时，薄膜的阻隔能力趋于稳定状态；工作气压高于 0.6 Pa 时，薄膜阻隔能力随着工作气压的增加开始降低。主要原因是当工作气压较小时 (0.2 Pa)，轰击靶材的氩离子较少，从 ZnO、SiO₂ 靶面溅射的飞行粒子数量不足，在相同沉积时间内，产生的阻隔层厚度不够，从而降低其阻隔性能。工作气压增加至 0.5 Pa 时，水蒸气透过率降至最低 (0.469 g/(m²·d))，透氧率为 0.521 g/(m²·d)。继续增加工作气压至 0.5 Pa 时，水蒸气透过率略有增加，为 0.597 g/(m²·d)，氧气透过率降至最低为 0.473 mL/(m²·d)。将工作气压增加至 0.8 Pa 以上时，复合薄膜对水蒸气、氧气的阻隔能力均呈现下降趋势。主要原因是当超过最佳工作气压时，如果继续提高工作气压，溅射情况就与氩气流量过高时类似。考虑到采用 SiO₂、ZnO 双靶材共溅射技术制备复合无机氧化物阻隔膜的目的主要在于提高其对水蒸气的阻隔能力，因此，文中采用的最佳工作气压设置为 0.5 Pa。

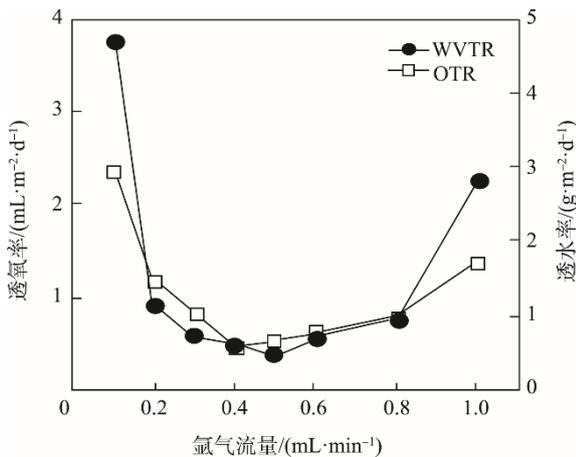


图 5 工作气压与复合薄膜 ZnO/SiO₂/PET 的水蒸气、氧气透过率关系
Fig.5 OTR and WVTR dependence on the work pressure of ZnO/SiO₂/PET

2.6 沉积时间对复合薄膜阻隔能力的影响

当功率密度比为 0.67，工作压力为 0.5 Pa，氩气流量为 20 mL/min 时，在不同沉积时间条件下，ZnO/SiO₂/PET 复合膜对水蒸气与氧气的阻隔能力见图 6。沉积时间低于 15 min 时，复合薄膜对水蒸气与氧气透过性呈直线降低，主要原因是复合薄膜无机氧化物的阻隔能力、厚度与沉积时间呈正相关性。继续延长沉积时间至 20 min，水蒸气透过率最低，透过率为 0.367 g/(m²·d)；沉积时间继续延长至 25 min，氧气透过率降至最低，为 0.462 mL/(m²·d)；沉积时间延长至 30 min 甚至 60 min 时，复合薄膜对水蒸气及氧

气的阻隔能力趋于稳定，并略有增加；当无机阻隔层厚度增加到一定程度后，影响复合薄膜对水蒸气及氧气阻隔能力的因素是薄膜微观结构。考虑到时间成本，以及研究的主要目的，这里选用的工作时间为 20 min。

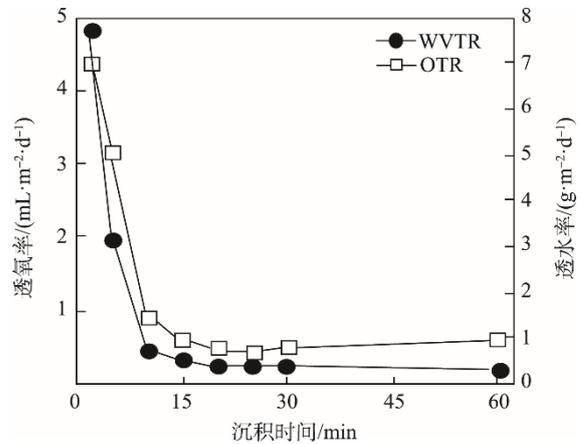


图 6 沉积时间与复合薄膜 ZnO/SiO₂/PET 的水蒸气、氧气透过率关系
Fig.6 WVTR and OTR of ZnO/SiO₂/PET composite film dependence on the deposition time

3 结语

以 ZnO 和 SiO₂ 为靶材，利用射频磁控溅射技术，采用双靶材同时溅射的方法制备了 ZnO/SiO₂/PET 复合阻隔薄膜。与 ZnO/PET 阻隔薄膜相比，SiO₂ 的引入进一步提高了复合薄膜的阻隔能力，对氧气阻隔能力更为明显。

1) 在溅射功率密度比为 0.67，氩气流量为 20 mL/min，沉积时间为 20 min，工作气压为 0.5 Pa 的条件下，制备的 ZnO/SiO₂/PET 复合阻隔薄膜对水蒸气及氧气阻隔能力较强，水蒸气透过率为 0.367 g/(m²·d)，氧气透过率降至最低 (0.462 mL/(m²·d))。

2) 溅射功率密度比是影响 ZnO/SiO₂/PET 复合阻隔薄膜微观形貌以及阻隔能力的主要因素，随着 SiO₂ 含量的增加，薄膜的环岛现象加重，颗粒与颗粒之间的缝隙增大，这对于复合薄膜的阻隔性能以及使用过程中的耐折叠能力不利。

参考文献：

[1] GAN N, LIU W Q, YAN Z L, et al. Synthesis and Properties of Transparent Cycloaliphatic Epoxy-silicone Resins for Opto-electronic Devices Packaging[J]. Optical Materials, 2013, 35: 567—575.
[2] GALDI M R, INCARNATO L. Influence of Composition on Structure and Barrier Properties of Active PET Films for Food Packaging Applications[J]. Packaging

- Technology and Science, 2011, 24(2): 89—102.
- [3] LIU Z, SUN Z H, MA X X. RF Magnetron Sputtered SiO_x Coatings on Papers[J]. Advanced Materials Research, 2011, 174: 475—479.
- [4] REMACHEA L, FOURMOND E, MAHDJOUB A, et al. Design of Porous Dilicon/PECVD SiO_x Antireflection Coatings for Silicon Solar Cells[J]. Materials Science and Engineering B, 2011, 176: 45—48.
- [5] LIU Z, MA X X, SUN Z H, et al. Properties of Aluminum Oxide (AlO_x) Barrier Coatings Deposited on Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Substrates by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41: 268—271.
- [6] LOW H Y, XU Y G. Moisture Barrier of Al_xO_y Coating on Poly(Ethylene Terephthalate), Poly(Ethylene Naphthalate) and Poly(Carbonate) Substrates[J]. Applied Surface Science, 2005, 250: 135—145.
- [7] 孙智慧, 刘壮, 林晶. 气体流量对反应磁控溅射氧化铝/PET 薄膜阻隔性能的影响[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 37—39.
SUN Zhi-hui, LIU Zhuang, LIN Jing. Effect of Gas Flow Rate on the Barrier Properties of Alumina Deposited PET Films by Reactive Magnetron Sputtering[J]. Packing Engineering, 2009, 30(12): 37—39.
- [8] 祁俊路, 李合琴. 射频磁控反应溅射氧化铝薄膜的工艺研究[J]. 真空与低温, 2006, 12(2): 75—78.
QI Jun-lu, LI He-qin. Process Study on Al_2O_3 Thin Films by RF Magnetron Reactive Sputtering[J]. Vacuum and Cryogenics, 2006, 12(2): 75—78.
- [9] SANDRIN L, SACHER E. X-ray Photoelectron-Spectroscopy Studies of The Evaporated Aluminum Corona-treated Poly(Ethylene Terephthalate) Interface[J]. Applied Surface Science, 1998, 135: 339—345.
- [10] AHN B D, KO Y G, OH S H, et al. Effect of Oxygen Pressure of SiO_x Buffer Layer on the Electrical Properties of GZO Film Deposited on PET Substrate[J]. Thin Solid Films, 2009, 517: 6414—6417.
- [11] 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]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1997, 11: 233—241.
- [12] 金桂, 周继承. 射频磁控溅射 SiO_2 薄膜的制备与性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(8): 12—15.
- JIN Gui, ZHOU Ji-cheng. Fabrication and Properties of Silicon Dioxide Film Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2006, 28(8): 12—15.
- [13] IWAMORI S, GOTOHY, KRZYSZTOF M. Silicon Oxide Gas Barrier Films Deposited by Reactive Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166(1/3): 24—30.
- [14] 陈明, 周细应, 毛秀娟, 等. 外加磁场对射频磁控溅射制备铝掺杂氧化锌薄膜影响的研究[J]. 物理学报, 2014, 63(9): 098103—098111.
CHEN Ming, ZHOU Xi-ying, MAO Xiu-juan, et al. Influence of External Magnetic Field on Properties of Aluminum-doped Zinc Oxide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(9): 098103—098111.
- [15] 刘志文, 谷建峰, 付伟佳. 工作气压对磁控溅射薄膜结晶特性及生长行为的影响[J]. 物理学报, 2006, 55(10): 5479—5486.
LIU Zhi-wen, GU Jian-feng, FU Wei-jia. Influence of Working Pressure on the Crystallinity and Growth Behavior of ZnO Films Deposited by Reactive Radio-frequency Magnetron Sputtering[J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(10): 5479—5486.
- [16] LIU Zhuang, MA Xin-xin, YANG Chun-li, et al. Characterization of Composite SiO_x /Polymer Films Deposited on Pet substrates by RF Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2013, 89: 109—112.
- [17] 王超楠, 黄保进, 鲁昕, 等. ZnO 薄膜包装材料溅射制备工艺与阻隔性能研究[J]. 包装工程, 2018, 39(15): 100—105.
WANG Chao-nan, HUANG Bao-jin, LU Ting, et al. Preparation Technology of ZnO Film and Its Barrier Performance via RF Magnetron Co-sputtering[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 100—105.
- [18] LIU Z, ZHU L, LIN J, et al. Gas Barrier Properties of SiO_x Films Deposited by RF Magnetron Co-sputtering[J]. Advanced Materials Research, 2011, 284: 48—52.
- [19] YUN J, LIM Y, LEE H, et al. A Patterned Graphene/ZnO UV Sensor Driven by Integrated Asymmetric Micro-supercapacitors on a Liquid Metal Patterned Foldable Paper[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(30): 1700135—1700148.
- [20] ZHOU H, LI Z. Synthesis of Nanowires, Nanorods Nanoparticles ZnO Through Modulating Methanol Simplex Solution Method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 89: 326—331.