doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.03.006

聚乙烯薄膜表面沉积纳米 SiO_x 涂层的阻隔性能 *

桑利军,王 敏,陈 强,刘忠伟,王正铎

(北京印刷学院 等离子体物理及材料研究室,北京 102600)

摘 要:为了提高药品包装用聚乙烯(PE)薄膜的阻隔性能,利用射频等离子体增强化学气相沉积技术,以氧气(O₂) 和六甲基二硅氧烷(HMDSO)作为氧化性气体和硅源单体,在 PE 薄膜表面沉积一层纳米厚度的柔性 SiO_x 涂层。采用 傅里叶变换红外吸收光谱、原子力显微镜和气体透过率测试仪对 SiO_x 涂层的化学结构成分、表面微观形貌和气体阻隔 性能进行表征。结果表明:SiO_x 涂层的化学结构和表面形貌对其阻隔性能有显著的影响。沉积工艺参数对 SiO_x 涂层 的阻隔性能起到了至关重要的作用。经过参数优化后制备的 SiO_x 涂层可以有效地提高 PE 薄膜对氧气的阻隔性能,当 射频功率为 50 W,氧气和六甲基二硅氧烷的比例为 2:1,沉积气压为 20 Pa 时制备的 SiO_x 涂层的透氧值可从原膜的 3 000 mL/(m² · d)降低到 30 mL/(m² · d),对氧气的阻隔率可以提高 100 倍。

关键词:射频等离子体;SiO_x涂层;PE薄膜;气体透过率

中图分类号: TG174.444; TB484 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)03-0036-06

Barrier Properties of SiO_x Coatings Deposited on Polyethylene Films

SANG Li-jun, WANG Min, CHEN Qiang, LIU Zhong-wei, WANG Zheng-duo

(Laboratory of Plasma Physical and Material, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600)

Abstract: To improve the barrier properties of the pharmaceutical packaging polyethylene(PE) film, a nano-scale flexible SiO_x coating was deposited on polyethylene (PE) webs by radio frequency (RF) plasma enhanced chemical vapor deposition, in which oxygen (O₂) and hexamethyldisiloxane (HMDSO) being employed as oxidizing gas and Si monomer, respectively. The chemical structure, surface morphologies and gas barrier properties of the coating were studied through Fourier transform infrared spectroscope (FTIR), atomic force microscope (AFM) and gas permeability tester. The results show that both chemical structures and surface features of the coatings have a remarkable influence on the barrier properties. The deposition parameters play a crucial role in the barrier properties of the SiO_x coatings. The SiO_x coatings prepared after parameter optimization can effectively increase the oxygen barrier properties of PE films. With the RF power being 50 W, the ratio of O₂ : HMDSO being 2 : 1 and the working pressure being 20 Pa, the oxygen permeability of the SiO_x coating drops from 3 000 mL/(m² · d) to 30 mL/(m² · d), and the oxygen barrier rate of the coating can increase by 100 times.

Keywords: ratio frequency plasma; SiO_x coatings; polyethylene film; gas permeability

0 引 言

聚合物塑料包装材料,例如聚乙烯(Polyethylene, PE)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene terephthalate,PET),在日常生活中被广泛的应用,但是它们的主要缺点是阻隔性能较差,导致食品的货架期缩短^[14]。通常情况下,单一的

- **收稿日期**: 2015-01-30; 修回日期: 2015-04-11; 基金项目: *北京市教育委员会科研计划面上项目(KM201310015006); 国家自然科 学基金(11175024); 2014年北京市本科生科学研究计划项目(08150114/040);北京印刷学院校级资助项目(Eb201502)
- 通讯作者: 桑利军(1983-), 男(汉), 讲师, 硕士; 研究方向: 等离子体技术表面改性及涂层制备; Tel: (010) 6026 1099; E-mail: sanglijun0116@163.com
- 网络出版日期: 2015-04-21 09:46; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150421.0946.002.html
 引文格式: 桑利军, 王敏, 陈强, 等. 聚乙烯薄膜表面沉积纳米 SiO_x 涂层的阻隔性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 36-41. Sang L
 J, Wang M, Chen Q, et al. Barrier properties of SiO_x coatings deposited on polyethylene films [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 36-41.

聚合物只能阻挡特殊的气体,而多层复合材料能 够很大程度上提高聚合物的阻隔性能,但是这种 多层复合材料的价格非常昂贵[5]。比如,目前在 药品包装领域广泛采用的是聚偏二氯乙烯涂布 复合薄膜(Polyvinylidene chloride, PVDC),它 可起到阻湿、保味、防潮等作用。而目前市面上的 PVDC 实际上是偏二氯乙烯与氯乙烯或丙烯酸单 体的共聚物,单体含量通常为75%~90%。在高 阻隔包装中,它通常作为涂覆材料使用,在 PP、 PE、CPP、PET 薄膜上涂布 2~4 μm PVDC 的复 合薄膜,可使其透气性、透湿性最适用于制造药 品的泡罩包装膜和包装颗粒料、散剂等复合包装 袋。与其他包装材料相比,PVDC的综合阻隔性 能首屈一指,然而 PVDC 是一种高科技新产品, 技术含量高、难度大,不论是聚合工艺,还是塑料 加工,都需要有很大投入。

目前国内用于药用包装材料生产的 PVDC 全部由国外进口,这些产品均获得美国食品药品 管理局的认可,可以用于药品和食品的包装。国 内已有厂家生产 PVDC 乳液,但质量与进口的相 比尚有较大差距,主要表现在阻隔性、涂布均匀 性、稳定性、卫生性等方面。综上所述,迫切需要开 发一项新产品,使其既能达到药品包装所需要的高 阻隔性能,还能做到生产工艺简单,制作成本低。

在聚合物基底上沉积氧化硅涂层作为阻隔 层能够极大地提高聚合物的阻隔性能,近些年来 在聚合物基底上沉积 SiO, 阳隔层已经引起了国 内外广泛的研究。和金属薄膜相比,氧化硅涂层 的优点是光学透明性高、可回收利用,并且适合 微波加热^[6]。但是目前已经报道过的研究中,主 要涉及到的是利用等离子体增强化学气相沉积 法在 PET 塑料薄膜表面沉积氧化硅涂层,来阻 挡氧气和水分的透过,而且阻隔效果非常理 想[7-11],然而对用于药品包装的 PE 薄膜来说还没 有相关报道。因此对现在广泛使用的 PE 膜进行 表面改性,利用等离子体的方法在其表面沉积纳 米氧化硅阻隔膜(SiO_x)不失为一种有效的方法, 因为 PE 膜生产工艺简单,成本低,改性成本也很 低且环保,加之目前在国内普通药品包装中广泛 使用,具有良好的市场应用空间,所以对其改性 应该会成为一种行之有效的好方法。

文中利用射频等离子体增强化学气相沉积 (Radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, RF-PECVD)的方法, 在用于药品 包装用 PE 薄膜表面沉积了一层 SiO_x 阻隔层,并 通过测试镀膜后的氧气透过率,研究了 SiO_x 涂 层对于 PE 膜的阻隔性能的改善。

1 试验与方法

1.1 试验装置及材料

制备 SiO_x 涂层所采用的试验装置为平板式 射频等离子体增强化学气相沉积系统,如图 1 所示。

试验中以六甲基二硅氧烷(HMDSO,99%) 作为硅源,氧气(O₂,99.99%)作为氧化剂,氩气 (Ar,99.99%)作为辅助电离气体,不参加反应, 三者同时通入反应腔体,在射频等离子体作用下 发生化学气相反应,生成 SiO_x 涂层。



图 1 射频等离子体增强化学气相沉积装置示意图 Fig. 1 Schematic diagram of the RF-PECVD equipment

在沉积过程中,分别以溴化钾压片、载玻片、 50 μ m 厚 PE 薄 膜(吉林石化产,型号: HM9450F1)作为沉积基底,其中溴化钾压片做傅 里叶红外光谱测试,表征其化学结构;载玻片用来 测试沉积厚度,计算沉积速率;PE 薄膜作为基底用 来研究 SiO_x 涂层的阻隔性能及其表面形貌。试验 参数:本底真空度 2 Pa,RF 放电功率 50 W,O₂ : HMDSO 分压比例设为 k,k 值分别取0.5、1、2 和 4,薄膜沉积压强为 20 Pa,沉积时间 3 min,辅助 电离气体 Ar 流量为 4 m³/h。

1.2 表征与分析

利用原子力显微镜(Vecoo AFM)对所制备 的 SiO_x 涂层进行表面形貌观察,样品扫描范围 为 $5 \mu m \times 5 \mu m$,通过计算表面粗糙度,确定薄膜 的表面平整度,AFM 工作模式为接触式;通过傅 里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)对带有 SiO_x 涂 层的溴化钾压片进行测试,确定薄膜的组分和化 学结构;利用氧气透过率测试仪(MOCON OX – TRAN 2/21)对沉积后的 PE 薄膜进行测试,测 试样品大小为 Φ 10 cm,测试条件为 23 °C,相对 湿度为 10%。所有样品均在此条件下进行测试。

2 结果及分析

2.1 SiOx 涂层的化学结构

图 2 为在沉积总气压不变,不同氧气浓度下 得到的 SiO_x 涂层的 FTIR 谱图。从图中可以看 到,在 810 cm⁻¹附近出现了 Si—O—Si 基团的对 称伸缩振动峰,1 032 cm⁻¹附近出现了较强的 Si—O—Si 基团的非对称伸缩振动峰。当 $k \leq 2$ 时,可以观察到 1 260 cm⁻¹处的 Si—CH₃ 的对称 伸缩振动峰,这表明 O₂ 和 HMDSO 发生了不完 全氧化反应,在制备的 SiO_x 涂层中存在碳氢活 性基团。随着 k 值的增加,1 260 cm⁻¹处的吸收 峰强度逐渐减弱,当 k ≥ 2 时完全消失,这表明 SiO_x 涂层由含有碳氢的有机结构变为了高纯度 的无机结构,即类石英结构。



图 2 不同分压比例(k)下制备的 SiO_x 涂层的 FTIR 谱图 Fig. 2 FTIR spectrums of the as-deposited SiO_x coatings under different partial pressure ratios (k)

此外,810 cm⁻¹和1032 cm⁻¹对应的 Si—O— Si 的峰强度随着氧含量的增加却在逐渐增强,这 是因为随着反应气体中氧含量的增加,HMDSO 单体裂解产生的自由基氧化程度提高,薄膜中 C、 H 元素含量逐渐减少,制备的 SiO_x 薄膜纯度不 断提高。汤文杰等^[12]发现 SiO_x(1< x < 2)薄膜 中 x 越大,吸收峰的波数越高,表明沉积的薄膜 纯度越高。从图中可知: 1032 cm⁻¹处的 Si— O—Si 特征峰,随着 k 值的增加,逐渐向高波数方 向偏移,当k=4时,偏至1060 cm⁻¹。

不同化学结构的 SiO₂ 会表现出不同的阻隔 性能^[13-14],这主要取决于成膜过程中氧气浓度的 多少。Grill 等^[15]提出了 SiO_x 有 3 种不同的结 构,分别位于不同的波数。在 1 135 cm⁻¹处的波 峰归因于较大角度的 Si-O-Si 键的伸缩振动, 其角度接近于 150°,代表了笼状结构的 SiO_x;在 1 063 cm⁻¹处的波峰归因于较小角度的 Si-O-S键的伸缩振动,其角度接近于 140°,代表了网络状 结构的 SiO_x;在 1 023 cm⁻¹处的波峰归因于更小 角度的 Si-O-Si 键的伸缩振动,其角度小于 140°,代表了线性或环状结构的 SiO_x。因此非常 有必要研究随着氧气浓度的改变,氧化硅薄膜结 构的变化,及其与氧化硅薄膜阻隔性能的关系。

根据上述理论,将 950~1 250 cm⁻¹范围内的 Si—O—Si 特征峰谱图进行分峰拟合,拟合的结 果如图 3 所示。通过计算 3 个分峰的峰面积比 例,得到 3 种结构的百分含量,如表 1 所示。从表 中可以看到:随着氧气浓度的增加,SiO_x 涂层中 线性结构含量在减少,同时网络状结构在逐步增 加,而对于阻隔性能起到关键作用的就是网络状 结构。众所周知,有机氧化硅薄膜具有较好的柔 性,主要取决于线性结构,而无机氧化硅薄膜具有 高阻隔性能,但是无机氧化硅薄膜不可避免的会存 在高应力和脆性。所以,控制薄膜中的有机含量和 高阻隔性能的无机含量成为至关重要的因素。

2.2 SiOx 涂层的表面形貌

图 4 为不同氧气浓度下制备的 SiO_x 涂层的 三维形貌。不同的氧气浓度不仅对 SiO_x 涂层的 化学结构有一定的影响,对其表面形貌和颗粒尺 寸的控制也起着至关重要的作用。随着氧气浓 度的增加,沉积薄膜的颗粒先由大变小再增加。 *k*=2 时,其表面颗粒最小,通过 AFM 图像测得 其表面粗糙度为 1.85 nm,而且表面没有太大的 凸起和杂质出现,颗粒大小分布均匀。这说明制 备的 SiO_x 薄膜微观结构非常致密,这也是阻隔 性能提高的主要原因。

2.3 SiO_x 涂层的阻隔性能

利用表面轮廓仪测得在不同 k 值下制备的 SiO_x 涂层的厚度均为 50 nm 左右。通过氧气透 过率测试仪,对镀有 SiO_x 涂层的 PE 薄膜和未经 任何处理的 PE 薄膜(原膜,k=0)进行阻隔性能 测试。



图 3 不同氧气浓度下 SiO_x 涂层中 Si-O-Si 特征峰的高斯拟合图

Fig. 3 Gaussian fitting of the Si-O-Si peak of as-deposited SiO_x coatings under different O₂ concentrations

表 1 不同分压比例(k)下制备的 SiO_x 涂层中线性结构、网状结构和笼状结构的比例

Table 1 Ratios of the cage, network and linear structure of the as-deposited SiO_x under different partial pressure ratios (*k*)

k	Linear structure (1 023 cm ⁻¹)	Network structure (1 063 cm ⁻¹)	Cage structure (1 135 cm ⁻¹)
0.5	0.38	0.38	0.24
1	0.33	0.38	0.29
2	0.15	0.51	0.34
4	0.15	0.53	0.32



图 4 不同分压比例(k)下制备的 SiO_x 涂层的 AFM 形貌 Fig. 4 AFM morphologies of the SiO_x coatings under different partial pressure ratios(k) 图 5 所示为原膜和在不同氧气浓度下制备的 SiO_x 涂层的 PE 膜的氧气透过率。结果显示:沉积 SiO_x 涂层后的 PE 薄膜的阻隔性能和反应气体的 配比有很大的关系。当 k 值较小时, PE 薄膜的阻 隔性能稍微有些改善;当 k 值变大时,阻隔性能得 到明显的提升,如图 2 所示。随着氧气浓度的增 加,沉积的 SiO_x 涂层的结构开始由含有碳氢成分 的有机结构向类石英的无机结构转变,而无机结构 含量的多少直接决定阻隔性能的大小。通过对比 不同 k 值下制备的 SiO_x 涂层的阻隔性发现:原膜 的氧气透过率为 3 000 mL/(m² · d),阻隔性能最 低;而当 k 值为 2 时,SiO_x 涂层的氧气透过率最 低,为 30 mL/(m² · d),阻隔性能最高,较原膜提 高了 100 倍。



图 5 原膜和在不同分压比例(k)下制备的 SiO_x 涂层的 氧气透过率

Fig. 5 Oxygen transmission rate of the SiO_x coatings under different partial pressure ratios(k) and original PE film

根据文献[3]和图 2 的红外光谱结果可知: 在更高的氧气比例条件下制备的涂层中,碳氢含 量相对比较少,而碳成分的存在对阻隔性能却起 到了一个消极的作用。通过对相同厚度的 PET 薄膜进行氧气透过率测试,得到其氧气透过率为 130 mL/(m² · d),相比之下,PE 膜的氧气透过 率非常高,主要是在 PE 膜的高分子结构之间存 在的物理缺陷尺寸较大,导致氧气分子很容易通 过。镀膜之后,纳米级别的 SiO₄ 颗粒涂层可以 紧密的填充在这些缺陷之间,阻挡了氧气分子的 透过,提高了薄膜的阻隔性能。

从图 5 中还看到:当 k 值过大时,相应的氧气 透过率值会有较小的增加,这可能是由于涂层的 脆性或是较大颗粒的存在造成的。在 AFM 图中 还可以看到:在较高的氧气浓度下,较大的颗粒 团聚在基底表面形成了带有疏松结构的薄膜,因 此,薄膜阻隔性能的优劣不仅和碳氢含量有关, 还和颗粒尺寸的合理控制有着至关重要的关系。

3 结 论

文中利用等离子体增强化学气相沉积的方法,在 PE 薄膜表面制备了一层 50 nm 厚的 SiO_x 涂层,通过改变氧气浓度研究了其对制备的 SiO_x 涂层阻隔性能的影响,得到如下结论:

(1) SiO_x 涂层中存在碳氢活性基团。O₂ 与 HMDSO 分压比例 k 值的不同会影响涂层中有 机和无机成分的含量;随着 k 值的增加,涂层中 无机类石英结构含量增多,薄膜阻隔性提高。

(2)氧气浓度不仅影响涂层的化学结构,还 影响到涂层的表面形貌。随着 k 值的增加,涂层 表面的颗粒尺寸逐渐减小,表面结构致密,无大 的杂质和凸起,涂层质量较高。

(3)由于氧气浓度和涂层的结构有关,所以 随着 k 值的增加,涂层中无机结构成分增多,阻 隔性得到很大的提高。同时还发现氧气浓度过 高,会形成较大颗粒尺寸的团聚,导致薄膜表面 形成疏松结构,阻隔性略有下降。

参考文献

- Deilmann M, Theib S, Awakowicz P. Pulsed microwave plasma polymerization of silicon oxide films: application of efficient permeation barriers on polyethylene terephthalate
 [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(10): 1911-7.
- [2] Plog S, Schneider J, Walker M, et al. Investigations of plasma polymerized SiO_x barrier films for polymer food packaging [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 165-170.
- [3] Deilmann M, Grabowski M, Theib S, et al. Permeation mechanisms of pulsed microwave plasma deposited silicon oxide films for food packaging applications [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(13): 135207.
- [4] Erlat A G, Spontak R J. SiO_x gas barrier coatings on polymer substrates: morphology and gas transport considerations [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103 (29): 6047-55.
- [5] Christine Vautrin Ul, Francoise Roux, Caroline Boisse Laporte. Hexamethyldisiloxane-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias [J]. Journal of Material Chemistry, 2002, 12(8): 2318-24.
- [6] Gruniger A, Biede A, Sonnenfeld A, et al. Influence of

film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14/15); 4564-71.

- [7] Jin S B, Lee S J. Choi Y S, et al. High-rate deposition and mechanical properties of SiO_x film at low temperature by plasma enhanced chemical vapor deposition with dual frequencies ultra high frequency and high frequency [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(19): 6334-8.
- [8] Lee G H, Yun J H, Lee S H. Investigation of brittle failure in transparent conductive oxide and permeation barrier oxide multilayers on flexible polymers [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(11): 3075-80.
- [9] Zhang J F, Chen Q, Zhang Y F. The power source effect on SiO_x coating deposition by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2009, 517(14): 3850-3.
- [10] Bouchet J, Rochat G, Leterrier Y, et al. The role of the amino-organosilane/SiO_x interphase in the barrier and mechanical performance of nanocomposites [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4305-11.
- [11] Jin S B, Choi Y S, Choi I S. Surface energy modification of $SiO_xC_yH_z$ film using PECVD by controlling the plasma

processes for OMCTS ($Si_4O_4C_8H_{24}$) precursor [J]. Thin Solid Films, 2011, 519(20): 6763-8.

- [12] 汤文杰,韩尔立,陈强,等. 单体对大气压沉积 SiO_x 薄膜 性能研究 [J]. 包装工程, 2006, 27(4): 56-59.
 Tang W J, Han E L, Chen Q, et al. Investigation of SiO_x films synthesized with different precursors at atmospheric pressure [J]. Packaging Engineering, 2006, 27(4): 56-59 (in Chinese).
- [13] Fei F, Chen Q, Liu Z W, et al. The application of nano-SiO_x coatings as migration resistance layer by plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Plasma Chemistry and Plasma Process, 2012, 32(4): 755-766.
- [14] Shigeo Yasuhara, Juhyun Chung, Kunitoshi Tajima, et al. Structure-designable formation-method of super low-k SiO_x film (k=2, 2) by neutral-beam-enhanced chemical vapour deposition. [J]. Journal of Applied D: Applied Physics, 2009, 42(5): 055208.
- [15] Alfred Grill, Deborah A Neumayer. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: fourier transform infrared spectroscopy characterization [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94(10): 6697-707.

(责任编辑:黄艳斐)

2015 再制造国际论坛暨 2015 再制造国际展览会将在北京举行

为促进世界再制造的创新与发展,结合国家发展和改革委员会与工业和信息化部的工作安排,再制造技术国家重点实验室将于 2015 年 9 月 16-18 日在北京国际会议中心举办 2015 再制造论坛暨 2015 再制造国际展览会。

论坛将邀请国家发改委、工信部领导解读中国再制造行业的最新法规政策;邀请国内外再制造领 域的权威专家、国内外再制造行业的知名企业代表与协会代表参加会议;同时将邀请临港再制造产业 园区、张家港再制造产业园区、浏阳再制造产业园区等著名再制造产业园区的代表参加会议。参会代 表将就再制造领域最新技术与研究成果进行交流,探讨再制造领域创新热点问题,分析再制造创新之 路,共议全球及中国再制造市场发展现状及未来趋势。

同期举行的国内外再制造最新技术与产品展览,产品主要包括汽车零部件再制造产品、非路面机 械再制造产品、机床再制造产品、办公设备再制造产品及再制造设备。欢迎国内外著名再制造企业及 研究院所参展。

此次会议将出版《2015 再制造学术会议论文集》,征文范围涉及再制造工程研究和应用等各个方面,论文由大会学术委员会评审决定是否录用,不收取版面费。请于 2015 年 9 月 1 日前将论文全文以 WORD 格式发送至电子邮箱: remanufactureforum@vip. 163. com,同时注明详细地址、传真及联系方式。投稿与宣讲论文请一律用中文。

论坛联系人:史佩京、郭伟玲,联系电话:(010) 6671 8541, 邮箱: remanufactureforum@vip.163. com;展览联系人:史妙云,联系电话:(021) 5580 0330/8108,邮箱:doris. shi@duxes.cn

(郭伟玲 供稿)