

ZnO 薄膜包装材料溅射制备工艺与阻隔性能研究

王超楠^{1,2}, 黄保进¹, 鲁昕², 罗笙芸¹, 任达森¹, 江志明¹, 杨林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, 宁波 315480)

摘要: **目的** 为了解决普通聚合物包装塑料对水、氧的阻隔能力不足, 以及包装内容物货架时间短等问题, 研究氧化锌 (ZnO) 沉积复合薄膜制备工艺与阻隔性能之间的关系, 探索其应用于包装材料的可行性。**方法** 采用射频磁控溅射技术 (RF), 以 ZnO 为靶材, 在 PET 塑料表面沉积制备氧化锌薄膜包装材料, 并详细分析射频溅射功率、沉积时间与工作气压对 ZnO 复合薄膜微观形貌、沉积速率以及阻隔性能的影响。**结果** 当溅射功率为 150 W, 沉积时间为 30 min, 工作气压为 0.8 Pa 时, ZnO 薄膜均匀且致密, 阻隔能力最强, 其氧气透过率 (OTR) 降低为 1.23 mL/(m²·d), 水蒸汽透过率 (WVTR) 降低为 0.382 g/(m²·d)。与相同厚度下的 PET 原膜相比, 所制备的 ZnO 高阻隔薄膜的透氧率降低了 49.5 倍, 透湿率降低了 17.6 倍。**结论** 射频溅射参数通过影响复合薄膜的微观形貌、致密程度、沉积速率以及沉积层厚度等方面对其阻隔能力会产生较大影响。

关键词: 射频磁控溅射; 氧化锌薄膜; 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(2018)15-0100-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.15.015

Preparation Technology of ZnO Film and Its Barrier Performance via RF Magnetron Co-sputtering

WANG Chao-nan^{1,2}, HUANG Bao-jin¹, LU Ting², LUO Sheng-yun¹, REN Da-sen¹,
JIANG Zhi-ming¹, YANG Lin¹

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

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

ABSTRACT: The work aims to study the relationship between the preparation technology and the barrier property of zinc oxide (ZnO) deposited compound films and explore the feasibility of the films applied in the packaging materials, regarding the problems that the ordinary polymer packaging plastics have poor barrier property for water and oxygen and the shelf life of packaged objects is short, etc. ZnO films were prepared via RF magnetron sputtering on PET plastic surface with ZnO as the target material. The influence of RF sputtering power, deposition time and work pressure on the morphology, deposition rate and barrier properties of ZnO compound films was analyzed in detail. When the sputtering power was 150 W, the deposition time was 30 min and the work pressure was 0.8 Pa, the ZnO films were uniform and dense, with the strongest barrier property. The OTR of the film was 1.23 mL/(m²·d), and the WVTR was 0.382 g/(m²·d), which were respectively 49.5 and 17.6 times lower than the original PET film with the same thickness. The sputtering parameters will have a larger influence on the barrier property of the compound films by affecting their morphology, density, deposition rate and deposit thickness, etc.

KEY WORDS: RF magnetron sputtering; ZnO Film; OTR; WVTR

高阻隔性包装材料在食品、药品以及精密机械零配件与太阳能组件等方面应用广泛^[1-2], 延长包装内

容物的保质期的同时, 还可以防止有害物质迁移、提高包装产品使用寿命。但一般阻隔性包装材料由于其

收稿日期: 2018-04-02

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); 贵州民族大学人才引进项目 (16yjrcxm019)

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。

本身的高分子缠绕结构致使塑料自身的阻隔性达不到要求。将阻隔性更高的材料与塑料有效缝合是目前制备高阻隔包装薄膜的常用方法与研究焦点。其中,射频磁控溅射技术以市场上常见的塑料为基材,具备广阔的应用前景^[3-4]。

射频磁控溅射技术是在射频电压作用下,利用电子和离子不同的运动特征,在靶材表面能够感应出负的直流脉冲,产生溅射现象,因此,对靶材无导电的要求。此外,它具备沉积速率快、衬底温度低、溅射尺寸可控等优点,已成为制备高阻隔薄膜的首选方案。

能够镀膜的金属氧化物较多,如 MgO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ 等。其中,氧化铝镀膜在光学、电子、机械、包装等方面具有独特的应用优势^[5-10]。镀铝膜的制备方法、厚度对阻隔性的影响、微观结构特征、结合界面等方面都已进行较为深入的研究。铝镀膜不具备微波透过、透明、耐蒸煮等特性,因此, ZnO, SiO₂, ITO 以及 DLC 等透明氧化物陶瓷薄膜开始出现^[10-13]。其中, ZnO 薄膜的光电性、压电性、气敏性及压敏性的研究已有较多报道,而有关其阻隔性能的研究报道较少^[14-16]。

文中采用射频磁控溅射技术,以 ZnO 靶材,在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜上沉积制备 ZnO 薄膜,研究了溅射功率密度、沉积时间和工作气压等参数对 ZnO 薄膜阻隔性的影响。

1 实验

1.1 过程与仪器

样品溅射制备:使用 JRJ-400 卷绕式磁控溅射镀膜机,采用厚度为 12 μm 的普通 PET 薄膜为基底,实验测得其氧气透过率为 62.13 mL/(m²·d),透湿率为 7.13 g/(m²·d)。靶材选用 99.99% 的 ZnO,尺寸为 74.7 mm×4 mm。

首先,将 PET 塑料基材先后在丙酮、去离子水、无水乙醇等溶液中超声清洗 20 min,去除表面灰尘与油污。然后,将基材进入预溅射真空箱,将基材接负电位,在靶面前设置活动挡板,避免基材遭到污染,利用辉光放电技术,采用纯度为 99.95% 氩气进行轰击实现预溅射。预溅射功率为 60 W,溅射时间为 150 s。预溅射工艺由以往多次的实验经验与设备条件确定。最后,开启真空系统,调整真空度为 1 mPa,然后通入氩气,开启射频电源,固定靶基距为 80 mm,在基材表面进行溅射沉积制备 ZnO 薄膜。

样品表征:采用荷兰帕纳科锐影 X 射线衍射仪(XRD)对复合薄膜进行结构表征,电压为 40 kV,电流为 30 mA, Cu 靶发射源, Ka 射线, λ=1.540 56 Å,普通扫描 4~6 (°)/min,精细扫描 0.5~1 (°)/min。通

过导电胶将薄膜样品粘粘于铜台之上,经喷金处理后,用蔡司公司 IGMA+X-Max 20 型扫描电子显微镜对薄膜进行形貌观察。X 射线能谱仪为英国牛津(INCA-350)型,加速电压为 30 kV。所制薄膜对水蒸汽的阻隔能力采用 W3/330 水蒸气透过率测试系统进行测试(Labthink/兰光,精度 0.001 g/(m²·d),济南兰光机电技术有限公司);所制 ZnO 薄膜对氧气的阻隔能力采用 OX-TRAN Model 2/21 透氧仪进行测试(精度:10⁻⁶ mL/(m²·d),美国 Mocon 公司)。

对于影响磁控溅射制备 ZnO 薄膜产品质量的参数进行优化时,先后顺序分别为溅射功率、沉积时间和工作气压。为了考察在交流磁控溅射条件下,溅射功率对 ZnO 薄膜性能的影响,固定沉积时间为 15 min,工作压力为 0.5 Pa,氩气流量为 20 mL/min,在不同的溅射功率(30, 50, 70, 100, 150, 200 W)下分别制备了 ZnO 薄膜。为了考察沉积时间对 ZnO 薄膜性能的影响,溅射功率固定为 150 W,工作压力为 0.5 Pa,氩气流量为 20 mL/min,不同沉积时间(2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 min)下分别制备了 ZnO 薄膜。为了考察工作气压对 ZnO 薄膜性能的影响,溅射功率固定为 150 W,沉积时间为 30 min,氩气流量为 20 mL/min,不同工作气压下(0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 Pa)分别制备了 ZnO 薄膜。

2 结果和分析

2.1 溅射功率对薄膜晶型结构以及形貌的影响

当沉积时间为 15 min,工作压力为 0.5 Pa,氩气流量为 20 mL/min。不同溅射功率下 ZnO 靶溅射稳定,所制 ZnO/PET 复合薄膜呈淡黄色、透明,外观均匀,其对应的 ZnO 薄膜晶型结构见图 1。通过 XRD

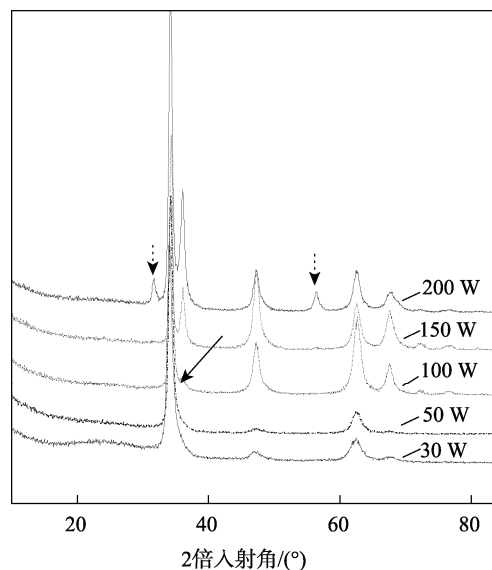


图 1 不同溅射功率的 XRD 图
Fig.1 The XRD under different RF powers

曲线可知,当功率低于 100 W 时,薄膜仅出现了位于 34.2° , 47.4° , 62.8° 处的氧化锌的衍射峰,分别对应了其六方晶系的 (002), (102), (103)。随着溅射功率的增大,氧化锌结晶峰 (102), (103) 逐渐增强,当功率大于 100 W 时,位于 36.2° , 67.9° 处出现了较强的晶体衍射峰,对应了氧化锌六方晶系的 (101), (112), 而当溅射功率为 200 W 时,位于 31.7° , 56.6° 处出现了 (100) 和 (110) 的衍射峰,说明随着溅射功率的增大,晶面 (002) 择优取向减弱,氧化锌六方晶系更加完善。

当沉积时间为 15 min,工作压力为 0.5 Pa,氩气流量为 20 mL/min 时,不同溅射功率下, ZnO 薄膜表面形貌见图 2。由 SEM 图可知,溅射功率为 30 W 时, ZnO 薄膜表面平整、致密,氧化锌呈球形纳米颗粒,随溅射功率的升高,球形颗粒尺寸逐渐增大。当溅射功率增大至 100 W 时,球形纳米颗粒继续增大并均匀连接,呈现环岛形式。当溅射功率继续增大到 150 W 时, ZnO 纳米颗粒向柳叶形状转变,分布均匀,且尺寸均一。对应于该溅射功率下 (150 W) 的能谱图也显示了 O 和 Zn 这 2 种元素的均匀分布。继续增大溅射功率至 200 W 时,柳叶状氧化锌纳米颗粒尺寸差别

较大,均一性降低。SEM 及对应的电子能谱表明溅射功率为 150 W 时,溅射制备的 ZnO 薄膜均匀、致密,这是其高阻隔能力的前提。

2.2 溅射功率对薄膜沉积速率以及阻隔能力的影响

当沉积时间为 15 min,工作压力为 0.5 Pa,氩气流量为 20 mL/min 时, ZnO 薄膜的沉积速率以及阻隔能力随溅射功率变化关系见图 3。随着射频功率增大,薄膜沉积速率总体呈增加趋势,主要原因是轰击 ZnO 靶面的 Ar 离子数目与溅射功率有关,单位时间内轰击 ZnO 的 Ar 离子越多,沉积制备的氧化锌薄膜厚度越厚,见图 3a。当溅射功率增大至 200 W 时,薄膜的沉积速率开始降低。ZnO 薄膜的水、氧透过率随溅射功率的增加而减低,见图 3b。主要原因是沉积速率与溅射功率正相关,薄膜的阻隔能力随单位时间内无机阻隔层厚度的增加而增大。同时, ZnO 靶面溅射飞奔的氧化锌粒子的动能也随着输入功率密度的增大而增大,从而降低了薄膜沉积生长过程中 shadow 效应的制约,提高了 ZnO 沉积层的致密性。从图 3b 中亦可知,薄膜的阻隔能力在 200 W 出现转折,这与过大的溅射功率引起了 PET 基材温度升高有关,其

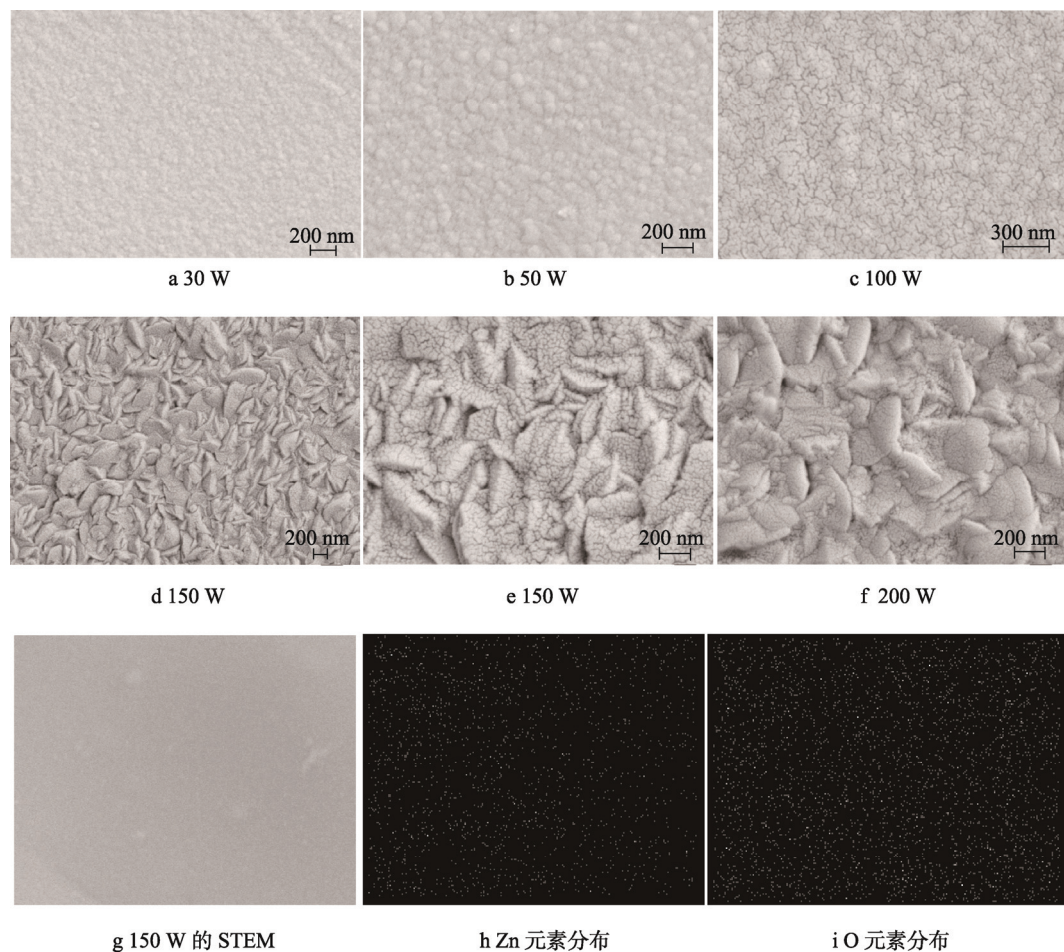


图 2 不同溅射功率的 SEM 以及 STEM 图.

Fig.2 The SEM and STEM images under different RF powers

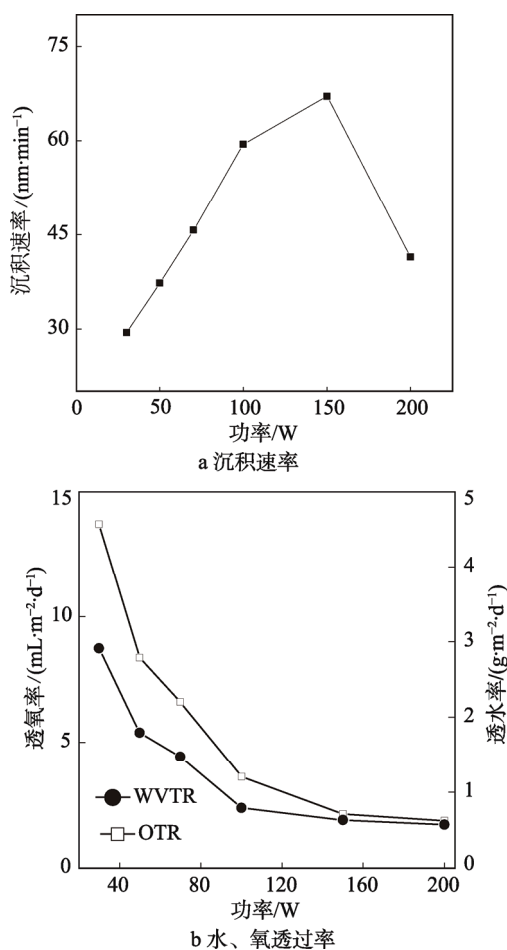


图 3 溅射功率与薄膜沉积速率以及其对水、氧阻隔能力的关系

Fig.3 Deposition rate and OTR and WVTR dependence on the RF power

剧烈高分子链运动降低了氧化锌粒子的尺寸均一性与薄膜的致密性,这一推测与 SEM 图片结果一致(图 2f)。不同溅射功率下的水、氧透过性测试结果表明,采用射频磁控溅射技术制备 ZnO 高阻隔薄膜是可行的,其最佳溅射功率为 150 W。

2.3 沉积时间对薄膜沉积速率以及阻隔能力的影响

薄膜沉积速率与其对水、氧的阻隔能力随溅射沉积时间的变化关系见图 4。当沉积时间低于 20 min 时,复合薄膜的沉积速率随沉积时间延长先增大后降低,当沉积时间超过 20 min 时,沉积速率趋于稳定,见图 4a。原因可能是溅射起初,靶面溅射飞行的 ZnO 粒子到达基材表面时由于“界面问题”而占位不稳定,当沉积时间大于 20 min,基材有一定热适应性,而复合薄膜也有一定厚度,且分布均匀后,沉积速率逐渐趋于稳定。薄膜阻隔能力随着沉积时间的延长、无机阻隔层厚度的增加而增大,见图 4b。考虑到时间成本,文中选用的工作时间为 30 min。

不同沉积时间时,沉积制备的复合阻隔膜样品的 SEM 图见图 5。由图 5 可知,沉积时间对所制薄膜微

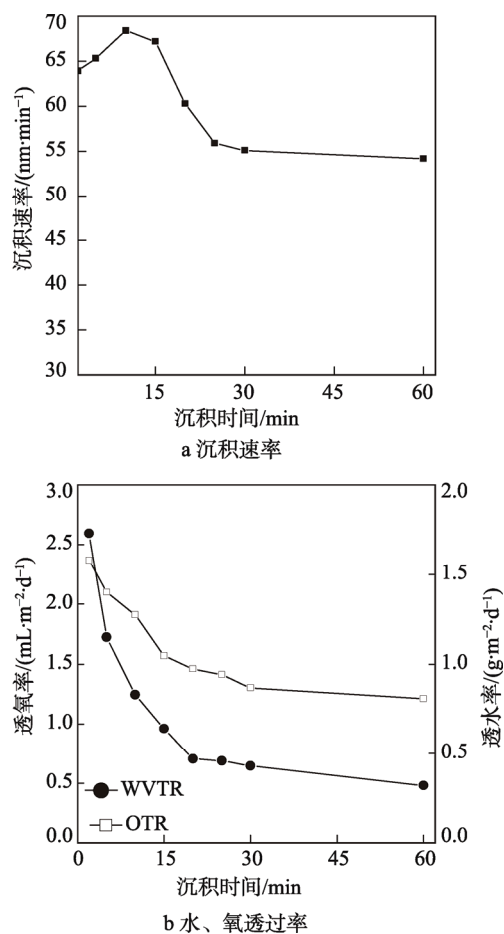


图 4 薄膜沉积速率与其对水、氧的阻隔能力随沉积时间的变化关系。

Fig.4 Deposition rate and OTR and WVTR dependence on the deposition time.

观形貌影响较小,3 种不同沉积时间下,柳叶轮廓基本不变。沉积时间为 15 min 时,氧化锌柳叶面上能清楚看到 20 nm 左右的球形纳米颗粒,且球形颗粒紧密连接,界限明显。当溅射时间超过 30 min 时(图 5b—c),柳叶面上的球形纳米颗粒之间的界限模糊甚至消失,几乎看不到球形纳米颗粒。不同沉积时间的 SEM 图验证了溅射初始阶段到达基材表面的 ZnO 粒子存在初始占位不稳定的现象。

2.4 工作气压对薄膜沉积速率以及阻隔能力的影响

薄膜沉积速率以及其对水、氧阻隔能力随工作气压的变化关系见图 6。随着工作气压的增加,沉积率先线性增大而后降低,最佳的工作气压为 0.8 Pa。主要原因是沉积速率是被溅射粒子数量、散射作用以及溅射粒子碰撞三者协同作用的结果。溅射功率一定时,在工作气压较低时,轰击溅射靶材的粒子较少,沉积速率较低,沉积速率随工作气压的升高而升高。当超过最佳工作气压时,继续提高氩气压力时,溅射飞奔的氧化锌粒子增加的同时,溅射粒子的散射,氩离子之间的碰撞甚至多级碰撞也将随之增加,导致沉

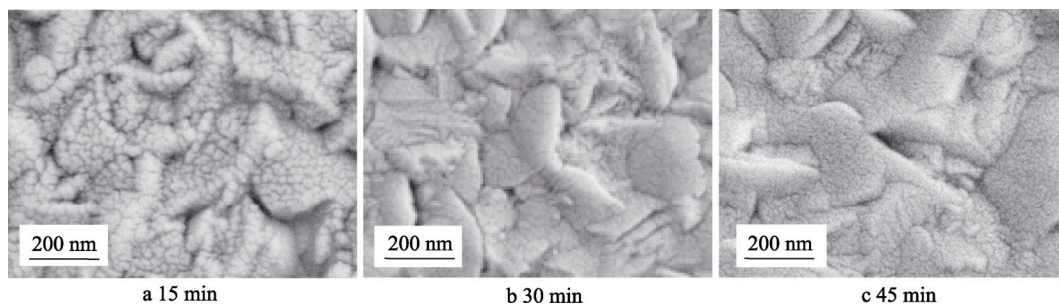
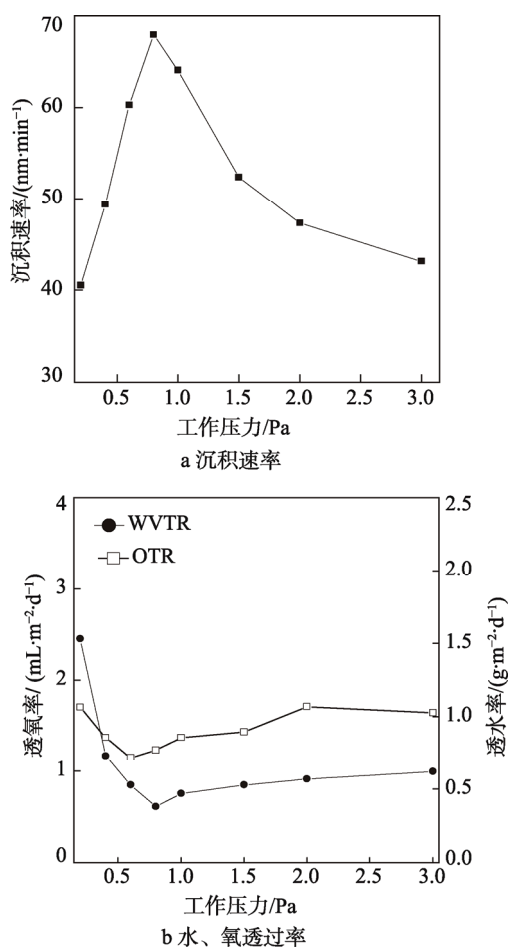


图5 不同沉积时间时沉积薄膜的 SEM 图

Fig.5 The SEM image of the deposited film at different deposition time

图6 薄膜沉积速率以及其对水、氧阻隔能力
随工作气压的变化关系Fig.6 Deposition rate and OTR and WVTR dependence
on the work pressure

积于基材表面的 ZnO 粒子数目反而降低。薄膜的阻隔能力随工作气压的增大先增加而后趋于稳定, 见图 6b。当气压较小时 (0.2 Pa 时), 轰击靶材的氩离子较少, ZnO 靶面溅射飞行粒子不足, ZnO 粒子与基体的沉积结合更容易受“岛补现象”的制约而出现缺陷 (见图 7a), 从而降低其阻隔性能。当工作气压增加至 0.6 Pa 时, 水蒸汽透过率为 0.53 g/(m²·d), 透氧率为 1.147 g/(m²·d); 当工作气压增加 0.8 Pa 时, 水蒸汽透过率为 0.382 g/(m²·d), 氧气透过率降至最低为

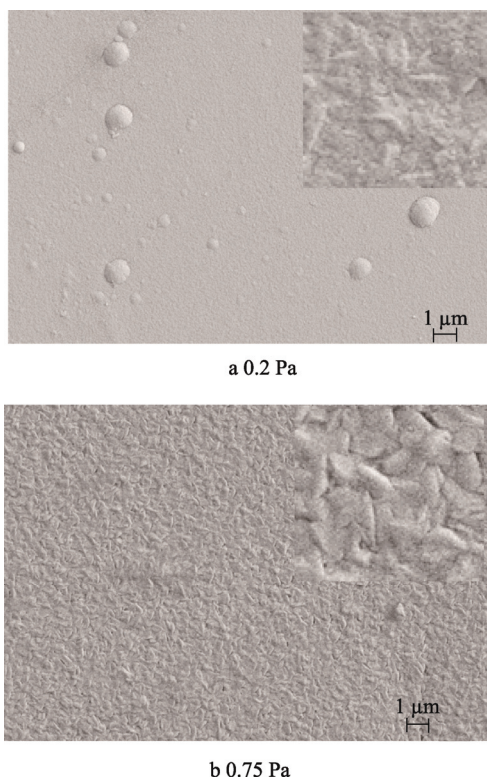


图7 不同工作气压下薄膜的 SEM 图

Fig.7 The SEM image of the film under different
work pressure

1.23 mL/(m²·d), 因此, 考虑到沉积速率, 最佳的工作气压为 0.8 Pa。

3 结语

溅射功率对 ZnO 薄膜的微观形貌、沉积速率以及阻隔性能影响显著。随着溅射功率增大, ZnO 纳米颗粒由球形向柳叶形过渡, 且样品薄膜的均匀性和致密性提高。当溅射功率为 150 W 时, 复合薄膜对水、氧的阻隔能力最强。

沉积时间通过影响薄膜的初始占位影响其沉积速率, 通过影响薄膜厚度影响阻隔性能。当沉积时间超过 20 min 时, 沉积速率趋于稳定, 且随着沉积时间延长, 厚度增加, 薄膜阻隔能力呈现增强趋势, 考虑到时间成本, 最佳沉积时间为 30 min。

工作气压主要通过影响薄膜生长过程中的被溅射粒子数量、散射作用以及溅射粒子等3个因素而影响其沉积速率与阻隔能力。优化后的最佳工作气压为0.8 Pa。

当溅射功率为150 W, 沉积时间为30 min, 工作气压为0.8 Pa时, ZnO薄膜表面均匀且致密, 对水、氧阻隔能力最强, 其氧气透过率降低为1.23 mL/(m²·d), 水蒸汽透过率降低为0.382 g/(m²·d)。与相同厚度下PET原膜相比, 文中所制备的ZnO高阻隔薄膜透氧率降低了49.5倍, 透湿率降低了17.6倍。

参考文献:

- [1] 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: 89—102.
- [2] LIU Z, SUN Z H, MA X X. RF Magnetron Sputtered SiO_x Coatings on Papers[J]. Advanced Materials Research, 2011, 174: 475—479.
- [3] 建清. SiO_x 镀膜包装材料的开发及发展[J]. 塑料包装, 2002, 12(2): 20—23.
JIAN Qing. Development of SiO_x Packaging Materials[J]. Plastic Packaging, 2002, 12(2): 20—23.
- [4] LOW H Y, XU Y. Moisture Barrier of Al₂O₃ Coating on Poly (Ethylene Terephthalate), Poly (Ethylene Naphthalate) and Poly (Carbonate) Substrates[J]. Applied Surface Science, 2005, 250: 135—145.
- [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] 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]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 37—39.
- [7] 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 Al₂O₃ Thin Films by RF Magnetron Reactive Sputtering[J]. Vacuum and Cryogenics, 2006, 12(2): 75—78.
- [8] 徐克非, 朱鸿, 孙智慧. 氧化铝薄膜包装材料工艺参数与阻隔性的实验研究[J]. 中国印刷与包装研究, 2009, 1(1): 92—96.
XU Ke-fei, ZHU Hong, SUN Zhi-hui. Experimental Study on the Relationship between Technological Parameters and Barrier Property of Al₂O₃ Film Packaging Material[J]. China Printing and Packing Study, 2009, 1(1): 92—96.
- [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] BICHLER C, LANGOWSKI HC, 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.
- [11] 金桂, 周继承. 射频磁控溅射 SiO₂ 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.
- [12] IWAMORI S, GOTOHY, KRZYSZTOF M. Silicon Oxide Gas Barrier Films Deposited by Reactive Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166(1/2/3): 24—30.
- [13] 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): 98103—98111.
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): 98103—98111.
- [14] 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.
- [15] 李伟民, 郝会颖. 室温下高速沉积 AZO 薄膜的研究[J]. 材料导报, 2011, 11(25): 83—90.
LI Wei-min, HAO Hui-ying. Study of AZO Thin Films Deposited at Room Temperature with High Rate[J]. Material Introduction, 2011, 11(25): 83—90.
- [16] 朱亮, 冯焱颖, 叶雄英, 等. 粗糙表面的可控润湿性研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19(5): 1709—1712.
ZHU Liang, FENG Yan-ying, YE Xiong-ying. Study on Controllable Wettability of Roughness Surfaces[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2006, 19(5): 1709—1712.