

柔性 ZnO/PI/PET 复合薄膜的制备工艺及其阻隔性能研究

王超楠¹, 罗胜耘¹, 程维维², 鲁听³

(1. 贵州民族大学 材料科学与工程学院, 贵阳 550025; 2. 浙江理工大学信息学院, 杭州 310018;

3. 宁波华丰包装科技有限公司, 浙江 宁波 315480)

摘要: **目的** 解决物理溅射沉积法制备的无机氧化物类高阻隔包装材料柔韧性不足, 使用过程中易脆裂的问题。**方法** 采用射频磁控溅射技术(RF), 以氧化锌(ZnO)、聚酰亚胺(PI)为靶材, 在PET塑料表面同时沉积制备ZnO/PI/PET复合薄膜。详细分析PI的引入对ZnO阻隔层微观结构以及性能的影响, 优化ZnO/PI/PET的溅射制备工艺。**结果** 沉积层微观形貌及包装性能受溅射功率密度比($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$)的影响较大。随着 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 的降低, 沉积层PI含量增加, 阻隔层纳米颗粒由燕麦形状向球形转变, 球径呈降低趋势。沉积层柔韧性提升明显, 经过100次折叠后, 没有明显裂纹产生($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}} \leq 2$)。在 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 为2, 氩气流量为40 mL/min, 沉积时间为30 min, 工作气压为0.5 Pa的条件下, ZnO/PI/PET复合阻隔薄膜对水蒸气、氧气的阻隔能力最为理想, 水蒸气透过率为0.342 g/(m²·d), 氧气透过率为0.365 mL/(m²·d)。**结论** 适量PI片段的引入可以有效提升无机氧化物阻隔层的柔韧性及耐折叠能力, 还可进一步提升复合沉积膜对水蒸气、氧气等气体小分子的阻隔能力。

关键词: 射频磁控溅射; ZnO/PI/PET; 透氧率; 透水率; 柔韧性

中图分类号: TB487; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)19-0090-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.013

Preparation of Flexibility ZnO/PI Composite Film and Its Barrier Performance

WANG Chao-nan¹, LUO Sheng-yun¹, CHENG Wei-wei², LU Ting³

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

2. School of Information, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310018, China;

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

ABSTRACT: The paper aims to solve the problem that inorganic oxide high barrier packing materials prepared by physical sputtering deposition are not flexible enough and likely to crack during service process. ZnO/PI/PET composite films were prepared on the PET plastic surface by RF magnetron sputtering with zinc oxide (ZnO) and polyimide (PI) as target materials. Herein, the influence of the introduction of PI on the microstructure and performance of ZnO barrier layer was analyzed in detail, the preparation process of ZnO/PI was optimized as well. The micromorphology and packing properties of the composite films were greatly influenced by the sputtering power density ratio ($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$). With the decrease of $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$, and PI content deposited increased, the shape of ZnO nanoparticles gradually changed from squeezed oatmeal to spherical nanoparticles, and the ball diameter size showed a decreasing trend. In addition, the flexibility of the sedimentary layer increased significantly. After 100 circles of folding, no obvious cracks were found ($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}} \leq 2$). When the

收稿日期: 2020-03-04

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); 中国浙江省自然科学基金(LY17F010023)

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。

通信作者: 罗胜耘(1973—), 男, 贵州民族大学教授, 主要研究方向为储能材料、高阻隔包装材料。

$P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ was 2, the argon flow rate was 40 mL/min, the deposition time was 30 min, and the working pressure was 0.5 Pa, the ZnO/PI/PET composite barrier film showed the best barrier capacity, with water vapor transmittance rate (WVTR) of 0.342 g/(m²·d) and oxygen transmittance rate (OTR) of 0.365 mL/(m²·d). Therefore, the introduction of proper amount PI fragment can effectively improve the flexibility and folding resistance of inorganic oxide barrier layer, and further improve the barrier ability of composite deposition film to small gas molecules such as water vapor and oxygen.

KEY WORDS: RF magnetron co-sputtering; ZnO/PI/PET; OTR; WVTR; flexibility

阻隔性聚合物材料在食品包装、药品包装、太阳能封装等领域具有广泛应用,可以有效阻止水蒸气、氧气等小分子透过,对防止包装内容物氧化、腐败、变质,延长货架时间以及使用寿命有重要意义^[1-2]。大部分阻隔性材料是聚合物塑料,其高分子缠绕结构致使阻隔性达不到实用要求,因此,高阻隔薄膜材料的开发已成为包装、封装领域的研究热点。目前,将高阻隔材料与塑料进行缝合是提升包装材料阻隔性能的通用方法,主要包括将高阻隔性材料混入基材母料中再次生成塑料与在已有的塑料片材表面沉积制备高阻隔性材料等。在塑料的再生过程中,往往会使用具有挥发性的有机溶剂。沉积法则以常见的塑料为基底,应用前景广阔^[3-5]。

能够进行溅射镀膜的金属氧化物较多,如 MgO, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃ 等,以氧化铝镀膜的应用研究最为常见^[6-8]。由于氧化铝用于包装材料时不能满足微波透过、透明、耐蒸煮等要求,因此 ZnO, SiO₂ 等透明氧化物陶瓷薄膜逐渐成为研究热点^[9-11]。其中,对 SiO₂ 沉积复合膜制备工艺与沉积机理的研究最为深入,发现其虽然对水蒸气、氧气等气体小分子的阻隔能力较为理想,但溅射过程中的“岛补效应”致使阻隔层存在严重的纳米裂纹、微米裂纹等缺陷,且折叠过程中容易出现应力缺陷,进而产生延伸至基底的裂缝,降低其阻隔能力以及使用寿命^[12]。笔者前期的研究表明, ZnO 具有溅射速率快、微观形貌可控、易与其他靶材组合工作等优点,其沉积复合膜对气体小分子的阻隔能力较为理想。此外,沉积阻隔层的微观缺陷明显少于 SiO₂ 沉积膜,具有用于高阻隔包装薄膜的可行性^[13]。作为无机氧化物沉积膜,其柔韧性以及耐折叠能力仍然有待提升。基于高分子聚合物优异的柔韧性,让聚合物与无机氧化物同时溅射,将高分子柔性片段引入无机氧化物的阻隔层,可以有效传递、缓冲折叠过程中的应力,对提升无机氧化物阻隔层的柔韧性及制备柔性高阻隔薄膜有重要意义^[14-15]。

在众多沉积制备方法中,射频磁控溅射技术(RF)具有沉积速率快、衬底温度低、溅射尺寸可控等优点,是目前沉积技术的理想选择之一。此外,RF 可以在射频电压作用下工作,利用电子和离子不同的运动特征在靶材表面感应出负的直流脉冲,进而引发溅射现象,因此,对靶材无导电性能要求,该技术可用于聚合物靶材的溅射沉积。聚乙烯(PE)和聚

丙烯(PP)等聚合物已被用作射频磁控溅射中的碳氢化合物靶材^[16-18],其沉积膜与靶材具有相似的组成、结构、性质,具备与无机氧化物共沉积制备柔性高阻隔复合薄膜的潜质。溅射腔工作温度较高,基本保持在 240~350 °C 之间,由于 PE, PP 等一般塑料的耐热性较差,当功率密度较大时,靶材容易发生热点蚀,甚至出现热蒸发现象,进而导致溅射终止^[19]。

聚酰亚胺(PI)是目前综合性能相对较佳的聚合物材料,耐高温,达 400 °C 以上,可长期在-200~300 °C 之间工作,能够满足磁控溅射工作时的高温要求,具备用于高分子靶材的潜质。为提升无机阻隔层的柔韧性,探索制备柔性高阻隔包装薄膜的新方法,文中采用射频磁控溅射技术,以聚合物 PI 为高分子靶材,将其与 ZnO 靶材同时溅射沉积,制备 ZnO/PI/PET 复合薄膜,并研究制备工艺与形貌、阻隔能力之间的关系,以期在传统物理溅射沉积法制备阻隔薄膜易脆裂的问题提供解决思路。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: PET 薄膜(宁波华丰包装科技有限公司赠予),厚度为 12 μm,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),酒精纯度为 95%,Ar 纯度为 99.99%;圆形 ZnO 靶材,购于北京金源新材科技有限公司,纯度为 99.99%,直径为 74.4 mm,厚度为 4 mm;PI 靶材,由 PI 板材(采购杜邦公司)按相同靶材尺寸切割加工所得。

主要仪器:使用 JRJ-400 卷绕式磁控溅射镀膜机,靶材为 99.99% 的 ZnO 和 PI,尺寸为 74.7 mm×4 mm,靶基距固定为 80 mm,双靶材相对放置。样品的微观形貌采用扫描电子显微镜(SEM,蔡司公司),IGMA+X-Max 20 型;X 射线能谱仪为英国牛津 INCA-350,加速电压为 30 kV;样品的晶体结构采用 X 射线衍射仪(XRD)进行表征,荷兰帕纳科锐影,电压为 40 kV,电流为 30 mA, Cu 靶发射源, Ka 射线, λ=0.154 056 nm,普通扫描速度为 4~6 (°)/min,精细扫描速度为 0.5~1 (°)/min;采用相对湿度为 0 和分辨率为 1 nL/(m²·d)的 OX-TRAN Model 2/21 性透氧仪(美国 Mocon 公司)测量氧气透过率(OTR);水蒸气透过率通过济南兰光机电技术有限公司水蒸气透

过率测试系统(W3/330)测试, Labthink/兰光, 精度为 $1 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 相对湿度为 100%。所有的透过率测试都是在标准大气压下进行的, 待测薄膜样品是直径为 50 cm 的圆形薄膜。

1.2 ZnO/PI/PET 复合薄膜的制备

将 PET 塑料基材依次在去离子水、丙酮、无水乙醇等溶液中超声清洗 30 min, 去除表面灰尘。将清洗后的 PET 用吹风机吹干, 采用纯度为 99.95% 的氩气进行预溅射清洗, 预溅射工作气压为 1 mPa, 功率为 120 W, 溅射时间为 120 s。经预溅射清洗后, 在纯度为 99.99% 的氩气中进行双靶材溅射沉积镀膜。在镀膜过程中, ZnO 与 PI 相对放置, 并同时溅射沉积, 通过调节溅射时间 (20~30 min) 控制沉积层厚度 ($2 \pm 0.1 \mu\text{m}$)。复合薄膜沉积层中 PI 与 ZnO 的含量比例由双靶材功率密度比 ($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$) 调控, 固定 PI 靶材功率为 100 W, 通过调节作用于 ZnO 靶材上的功率实现 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 的可控变化, 功率范围为 15 W 到 450 W, 依次为 15, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 450 W。文中采用制变量法实现氩气流量、工作气压、沉积时间等工艺参数的优化, 具体详见结果与

分析部分。

1.3 柔韧性测试

利用自行研制的自动折叠装置测试薄膜的耐折叠性能。自动折叠一定次数 (100 次) 后, 采用 SEM 表征微观形貌, 根据折痕深浅分析薄膜产品的耐折叠性能以及柔韧性。

2 结果与分析

溅射过程中, ZnO, PI 靶材均能稳定溅射, 制得 ZnO/PI/PET 复合薄膜的颜色呈淡黄色且透明, 且外观均匀。

2.1 双靶材功率密度比对薄膜组分的影响

在工作气压为 0.5 Pa, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min 的条件下, 功率密度比 ($P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$) 为 1.5 时, ZnO/PI/PET 复合膜的光电子能谱 (XPS) 见图 1。由图 1a 可知, ZnO/PI/PET 复合膜的 XPS 全谱中出现了 Zn, O, C 和 N 元素, N 元素来自 PI 片段里的酰胺键, Zn 元素来自 ZnO 的沉积, 表明高分

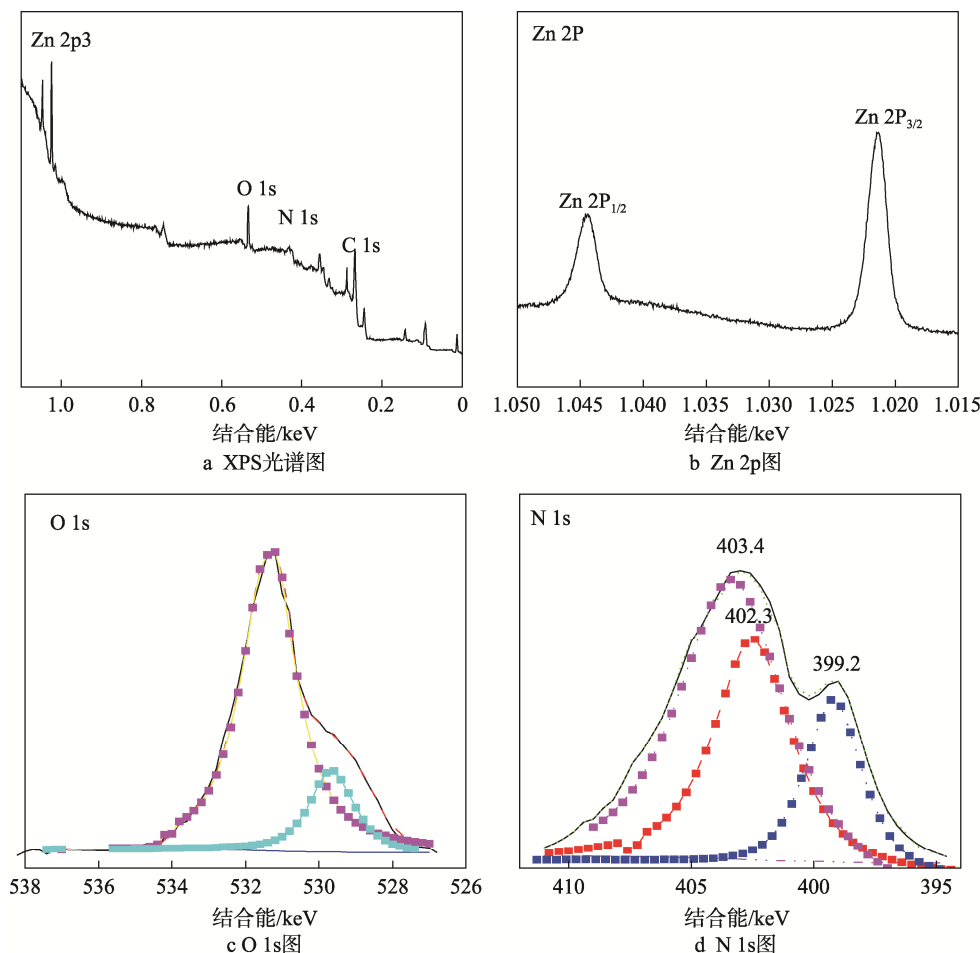


图1 功率密度比为 1.5 时 ZnO/PI/PET 复合膜的 XPS 光谱以及相应的 Zn 2p, O 1s 和 N 1s
Fig.1 XPS spectra of ZnO/PI/PET at power density ratio of 1.5 and the corresponding Zn 2p, O 1s and N 1s

子 PI 片段已被复合到沉积层中。由图 1b 可知, Zn 2p 峰以 1045.1 eV 和 1022.1 eV 为中心, 自旋分裂为 23.0 eV 的 2 个强峰, 分别对应于 Zn 2p_{1/2} 和 Zn 2p_{3/2}, 说明 Zn 元素是以 Zn²⁺ 的状态存在^[20-21]。O 1s 峰被拟合合成 531.3 eV 和 529.8 eV 的 2 个高斯峰, 对应 ZnO 的 Zn—O 键合 (见图 1c)。由图 1d 可知, ZnO/PI 复合膜中的 N 1s 可分峰为 399.2, 402.3 和 403.3 eV 的能谱峰, 分别对应吡啶 N, 石墨化 N 和氧化 N, 其中氧化 N 含量最高。

2.2 双靶材功率密度比对薄膜结晶的影响

在工作气压为 0.5 Pa, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min 以及不同功率比的条件下, 以 PI 与 ZnO 为靶材, 磁控溅射共沉积 ZnO/PI/PET 复合膜的 XRD 结果见图 2。由图 2 可知, ZnO/PET 薄膜在 $2\theta=34.13^\circ$, 47.2° , 62.5° 和 67.8° 处出现了较强的晶体衍射峰, 分别对应 ZnO 六方晶系的 (002), (102), (103) 和 (112) 晶面。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}=4.5$ 时, PI/ZnO/PET 复合薄膜的衍射峰曲线与 ZnO/PET 的差别很小, 表明当阻隔层 PI 含量较少时, ZnO 六方晶系不明显。继续增加阻隔层中的 PI 含量至 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 为 2 时, ZnO 六方晶系的大部分衍射峰位置均没有发生变化, 仅强度被削弱, 只有 (112) 晶面的衍射峰变弱甚至消失。上述结果表明, 引入适量的 PI 片段后, PI 柔性片段能够均匀分布于 ZnO 晶体间, 填充了 ZnO 在溅射过程中受“环岛效应”影响产生的纳米裂纹和针孔裂纹, 有利于提高复合薄膜的柔韧性以及阻隔性能。

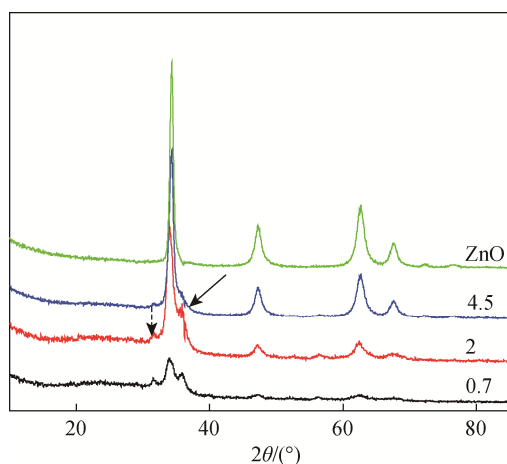


图 2 不同功率比下复合薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of composite films deposited at different power ratios

2.3 双靶材功率密度比对薄膜微观形貌的影响

在工作气压为 0.5 Pa, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min 的条件下, 不同功率密度比下 ZnO/PI/PET 复合膜的 SEM 结果见图 3。由图 3 可知,

复合薄膜的微观形貌随着双靶材功率密度比的变化发生了较大变化。由图 3a—h 可知, 当功率比大于 0.5 时, 复合薄膜 ZnO/PI/PET 的表面均匀且致密; 当功率比低于 0.5, 且继续降低时, 复合薄膜表面开始出现气泡, 变得凹凸不平, 薄膜的均匀性降低。由 SEM 相应的放大图 3A—H 可知, 纯 ZnO 薄膜呈现燕麦片状, 且分布均匀; ZnO/PET 膜中存在着一些纳米针孔和纳米裂纹。随着阻隔层中高聚物 PI 片段含量的增加, ZnO 纳米颗粒发生变形, 由燕麦状逐渐变为球形。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}=3$ 时, 球形纳米颗粒尺寸为 20 nm 左右, 随着 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 继续降低, 球形纳米颗粒的直径逐渐降低。当功率比降低至 0.5 以下时, 薄膜表面几乎无法辨认纳米颗粒的轮廓, 粗糙度明显增加。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 降至 0.15 时, 薄膜表面出现了大量的微裂纹和球形颗粒, 且分布极不均匀, 原因可能是当阻隔层中 PI 的含量过高时, PI 分子片段会成为阻隔层的主要成分以及连续相, ZnO 则变为分散相, 以球形颗粒零星、不均匀地分布于连续相中间, 导致整个沉积薄膜的均匀性、致密性降低。不均匀分布的 ZnO 纳米颗粒可能成为应力缺陷, 会降低包装材料阻隔层的耐折叠能力。

在工作气压为 0.5 Pa, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min 的条件下, 当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 为 1.5 时, 以 PI 与 ZnO 为靶材, 磁控溅射共沉积 ZnO/PI/PET 复合膜的电子能谱以及对应的元素映射见图 4。由图 4 可知, 电子图谱中出现了 O, Zn, C, N 元素, 且分布均匀, 表明 PI 已均匀分布于 ZnO 阻隔层。均匀分布的 PI 可以填补 ZnO 纳米颗粒之间的纳米裂纹和微裂纹, 有利于进一步提高复合膜对水蒸气、氧气等小分子的阻隔能力, 也可以改善复合薄膜的柔韧性, 延长包装内容的货架时间。

2.4 双靶材功率密度比对薄膜阻隔能力的影响

PET 塑料虽因自身的优异性能被广泛用作食品、药品以及电子器件的包装材料, 但在阻碍水蒸气、氧气等小分子的渗透方面仍不够理想。以 ZnO 与 PI 为靶材, 采用双靶材溅射将其沉积于 PET 表面, 以期提高基材对小分子渗透的阻隔能力。为探究不同溅射功率密度比对复合薄膜阻隔能力的影响, 列出了 ZnO/PI/PET 复合膜水蒸气透过率 (WVTR) 和氧气透过率 (OTR) 随溅射功率比的变化关系, 见图 5。由图 5 可知, 与未涂覆的 PET 原膜和仅涂覆 ZnO 的复合薄膜相比, 氧气、水蒸气透过 ZnO/PI/PET 复合薄膜的速率显著降低。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 由 4.5 降至 2 时, 复合膜对氧气、水蒸气等小分子的阻隔能力呈现增强趋势, 主要原因是阻隔层中均匀地引入了高分子柔性链 PI, 填平了 ZnO 阻隔层的部分纳米裂纹以及微裂纹, 复合膜的致密性得到增加。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 在 1~2 之

间时,复合膜对气体小分子的阻隔能力相对较强;当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 为 2 时,复合薄膜对水蒸气的阻隔能力相对

较强,水蒸气的透过率为 $0.434 \text{ mL}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 降至 1 时,复合薄膜对氧气的阻隔性能相对较优,透

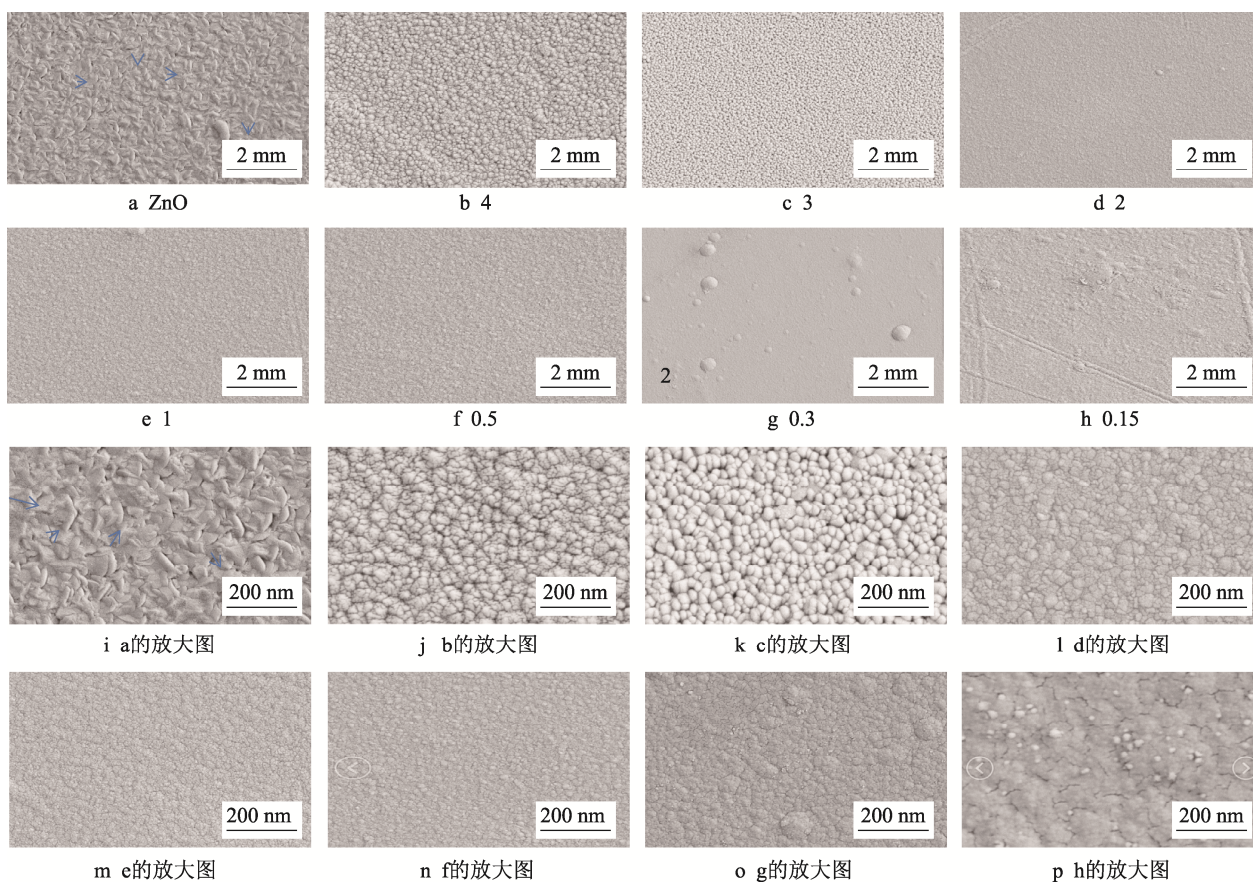


图 3 不同功率比下沉积复合薄膜的 SEM 显微照片
Fig.3 SEM micrographs of composite films deposited at different power ratios

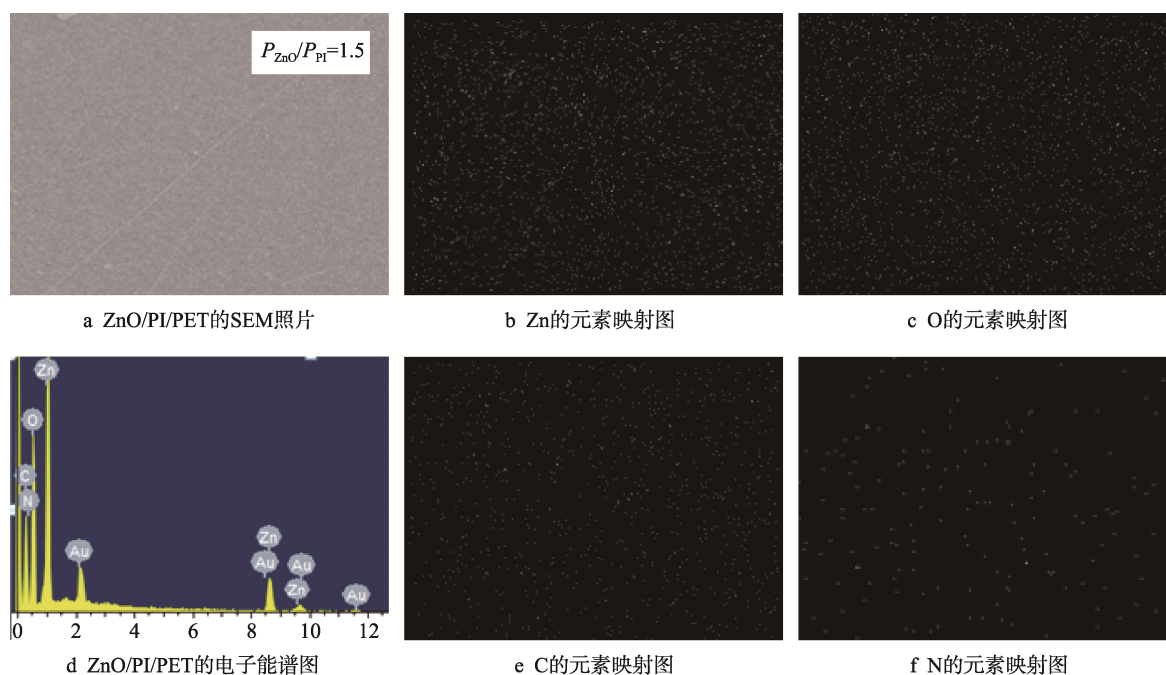


图 4 功率比为 1.5 时 ZnO/PI/PET 复合薄膜的电子能谱及 C, O, N, Zn 元素的映射
Fig.4 Electronic energy spectrum and the element C, O, N and Zn mapping images of ZnO/PI/PET films deposited at power ratio of 1.5

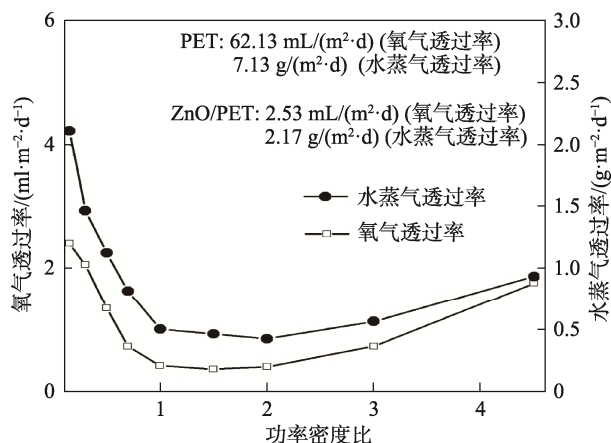


图 5 不同 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 复合薄膜的氧气透过率 (OTR) 和水蒸气透过率 (WVTR)

Fig.5 Oxygen transmittance rate (OTR) and water vapor transmittance rate (WVTR) dependence of $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ composite film

过率为 $0.333 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。主要原因是在该功率密度比范围内,阻隔层中引入的 PI 比例含量适当且均匀,有效阻止了气体小分子通过缺陷对基材塑料的渗透。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 继续降低至 0.15 时, ZnO/PI/PET 复合薄膜防止气体小分子渗透的能力线性降低,原因可能是随着阻隔层中 PI 的含量逐渐增加, PI 逐渐变为连续相,导致沉积层的阻隔性能由 ZnO 主导演变为 PI 主导,失去了无机氧化物沉积膜的阻隔优势。此外,复合薄膜的均匀性与致密性降低也是复合薄膜阻隔能力降低的主要因素。综上所述,考虑到溅射速率因素,文中选则 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}=2$ 。

2.5 氩气流量对薄膜阻隔能力的影响

为考察不同氩气流量对复合薄膜水蒸气、氧气等小分子的阻隔能力,给出了功率密度比为 2,工作气压为 0.8 Pa,沉积时间为 30 min 时, ZnO/PI/PET 复合薄膜对水蒸气、氧气的阻隔能力随氩气流量的变化关系,见图 6。由图 6 可知,当氩气流量为 30~60 mL/min 时, ZnO/PI/PET 复合膜阻隔气体小分子渗透的能力相对较强;随着氩气流量的增加,氧气透过率呈先线性降低再升高的趋势。主要是因为氩气流量低于 20 mL/min 时,攻击 ZnO, PI 靶材的氩气离子不足,一定时间内沉积于塑料表面的阻隔层厚度不够,阻隔能力有限;当氩气流量高于 60 mL/min 时,随着攻击 ZnO, PI 靶材氩气离子的增多,从靶材表面溅射的 ZnO 粒子和 PI 柔性链随之增加,导致 ZnO 粒子的散射、氩离子之间的碰撞以及“联级碰撞”增多,最终影响了 PET 表面阻隔层的微观形貌。当溅射腔内氩气离子过多时,高分子 PI 片段可能发生了部分氧化,导致沉积于基材表面的阻隔层表面鼓泡甚至蠕动变形,使复合薄膜的均匀性与致密性降低,最终降低复合包装膜对气体小分子的阻隔能力。综上所述,文中优选氩气流量为 40 mL/min。

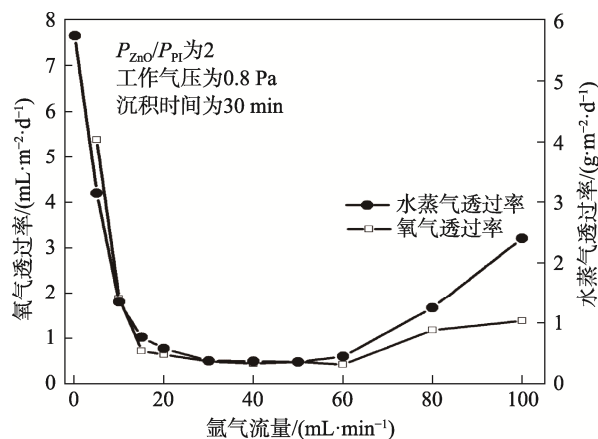


图 6 氩气流量与 ZnO/PI/PET 复合薄膜的水蒸气、氧气透过率的关系曲线

Fig.6 OTR and WVTR dependence on the Ar flux of ZnO/PI/PET composite film

当功率密度比为 2,氩气流量是 40 mL/min,沉积时间为 30 min 时, ZnO/PI/PET 复合薄膜对水蒸气、氧气的阻隔能力随工作气压的变化关系曲线见图 7。由图 7 可知,气体小分子透过复合薄膜的速率随工作气压的增大先降低后趋于稳定。工作气压低于 0.3 Pa 时的阻隔能力与氩气流量过低时类似,轰击靶材工作的气体较少,30 min 内沉积于基材表面的阻隔层厚度有限,因而阻隔能力不够理想。当工作气压增至 0.3~0.6 Pa 时, ZnO/PI/PET 复合膜对水蒸气、氧气的阻隔能力较强,其中,工作气压为 0.5 Pa 时的氧气透过率为 $0.353 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$;工作气压为 0.6 Pa 时的水蒸气透过率相对较低,为 $0.337 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。随着工作气压继续增加,水蒸气、氧气的透过率呈升高趋势,因此,文中优选工作气压为 0.5 Pa。

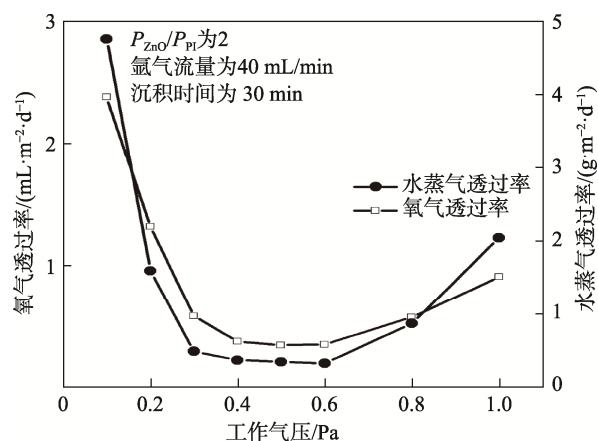


图 7 工作气压与 ZnO/PI/PET 复合薄膜的水蒸气、氧气透过率关系曲线

Fig.7 OTR and WVTR dependence on the work pressure of ZnO/PI/PET composite film

2.6 沉积时间对薄膜阻隔能力的影响

当功率密度比为 2,工作压力为 0.5 Pa,氩气流

量为 40 mL/min 时, ZnO/PI/PET 复合膜对水蒸气与氧气的阻隔能力随时间变化的变化曲线见图 8。由图 8 可知, 当沉积时间低于 15 min 时, ZnO/PI/PET 复合膜的水蒸气和氧气透过率随沉积时间的延长呈线性降低趋势。主要是因为短时间内, 沉积速率变化较小, 阻隔层厚度随工作时间的延长呈线性增加, 因此, 薄膜的阻隔能力持续增强。随着延长沉积时间至 60 min, ZnO/PI/PET 复合膜对气体小分子的阻隔能力较强, 且较为稳定。其中, 当沉积时间为 25 min 时, 氧气透过率为 0.365 mL/(m²·d), 对应的水蒸气透过率降至 0.342 g/(m²·d); 考虑到时间成本, 将 ZnO/PI/PET 复合薄膜的工作时间设置为 25 min。

2.7 柔韧性的测试

良好的柔韧性是理想包装材料的一个必备条件, 除了能提高包装内容物的使用寿命、货架时间以及降低运输成本外, 还可以提升对食品保香、保鲜的能力。当工作气压为 0.5 Pa, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min, 溅射功率为 150 W 时, 纯 ZnO 沉积膜、不同功率比的 ZnO/PI/PET 复合膜经历 100 次折叠后的 SEM 结果见图 9。由图 9 可知, 经过 100 次折叠后, 仅沉积 ZnO 的 ZnO/PET 复合薄膜表面出现

了延伸至基材底部的裂缝(见图 9a)。与 ZnO/PET 复合薄膜相比, 当功率密度比为 2, 1 和 0.5 时, ZnO/PI/PET 复合薄膜仅出现了轻微的折叠痕迹, 均没有产生能延伸至基材底部的裂纹, 表现出优异的柔韧性和耐折叠能力。具有良好柔韧性的复合膜除了可

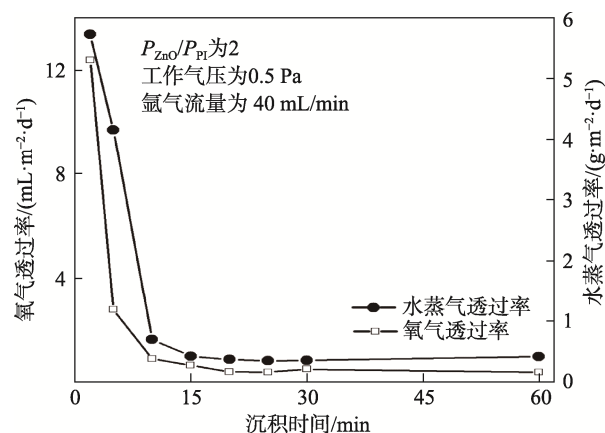


图 8 沉积时间与 ZnO/PI/PET 复合薄膜的水蒸气、氧气透过率关系曲线

Fig.8 OTR and WVTR dependence on the deposition time of ZnO/PI/PET composite film

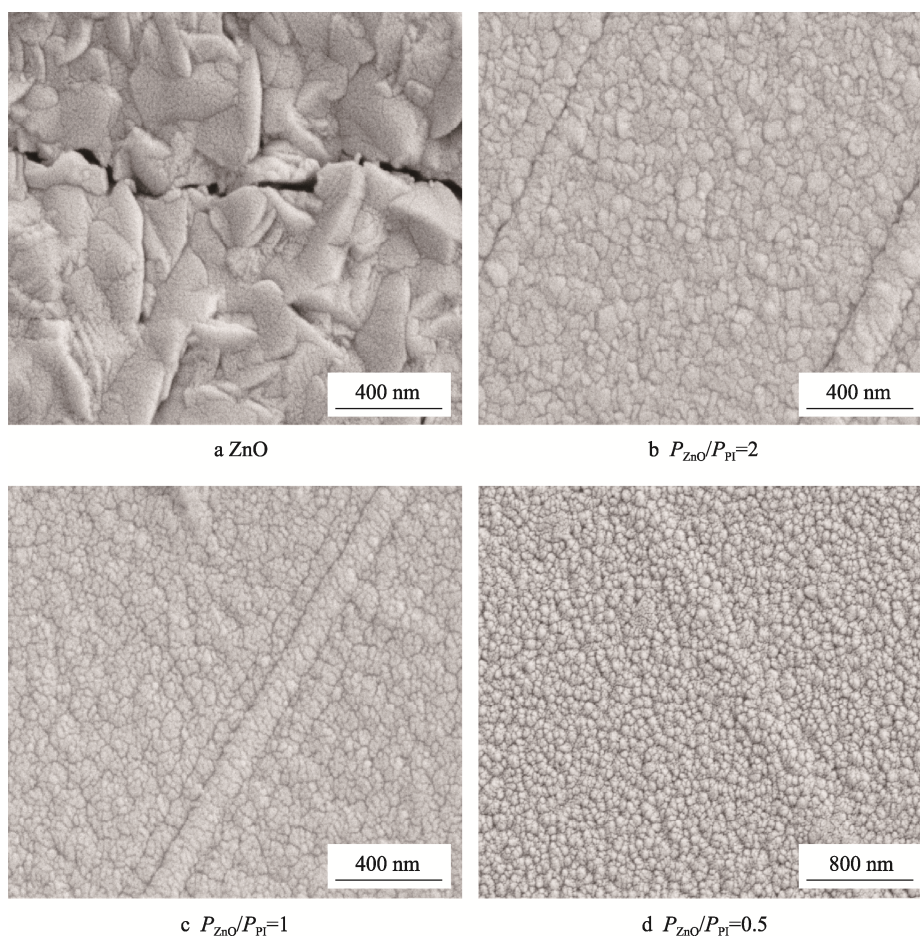


图 9 折叠 100 次后的 SEM 显微照片

Fig.9 SEM micrographs after 100 cycles of folding

以维持包装材料对水蒸气、氧气等小分子的阻隔能力, 延长包装内容物的货架时间, 降低包装运输成本外, 也可以较好地保留包装内容物本身的香味(见图 9b—d)。柔韧性测试结果表明, 将合理含量的 PI 片段均匀引入 ZnO 阻隔层中, 能够有效提高包装材料的柔韧性以及耐折叠性能。综上所述, 文中不仅制备了一种柔性高阻隔包装材料, 还为经 PVD 法制得薄膜易出现裂纹、耐折叠能力差等问题提供了一种有效缓解方法。

3 结语

以 ZnO, PI 为靶材, 利用射频磁控溅射技术, 并采用双靶材同时溅射, 制备了 ZnO/PI/PET 复合薄膜。与 ZnO/PET 阻隔薄膜相比, 适量高分子片段 PI 的引入不仅可以进一步提高复合薄膜的阻隔能力, 还可有效提升复合阻隔膜的柔韧性以及耐折叠能力。

1) 在溅射功率密度比为 2, 氩气流量为 40 mL/min, 沉积时间为 30 min, 工作气压为 0.5 Pa 的条件下, 制得 ZnO/PI/PET 复合薄膜的阻隔性能相对较优, 水蒸气透过率为 0.342 g/(m²·d), 氧气透过率降为 0.365 mL/(m²·d)。

2) $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 对 ZnO/PI/PET 复合薄膜的微观形貌影响较大。随着 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 的降低, 阻隔层中 ZnO 含量比例逐渐降低, 复合薄膜纳米颗粒由燕麦形状向球形转变, 球径尺寸逐渐减小。当 $P_{\text{ZnO}}/P_{\text{PI}}$ 低于 0.3 时, 复合薄膜沉积层的 PI 逐渐成为连续相, 均匀性下降。

3) 引入合理含量配比的高分子柔性片段后, 可以有效提升复合薄膜的致密性, 这对进一步提高材料的阻隔性能具有重要意义。

4) 柔韧性测试结果显示, 与仅涂覆 ZnO 的薄膜相比, 在不同功率比下制备的 ZnO/PI/PET 复合阻隔薄膜的柔韧性以及耐折叠能力明显更强。

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: 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 Silicon/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]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 37—39.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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): 341—348.
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): 341—348.
- [11] 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.
- [12] LIU Z, MA X X, YANG C L, et al. Characterization of Composite SiO_x/Polymer Films Deposited on Pet Substrates by RF Reactive Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2013, 89: 109—112.
- [13] 王超楠, 黄保进, 鲁听, 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 of ZnO Film and Its Barrier Performance via RF Magnetron Co-sputtering[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(15): 100—105.
- [14] DRABIK M, KOUSAL 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.
- [15] PIHOSH Y, BIEDERMAN H, SLAVINSKA D, et al. Composite SiO_x/Hydrocarbon Plasma Polymer Films Prepared by RF Magnetron Sputtering of SiO₂ and Polyethylene or Polypropylene[J]. Vacuum, 2006, 81: 32—37.
- [16] BIEDERMAN H, STELMASHUK V, KHOLODKOV I, et al. RF Sputtering of Hydrocarbon Polymers and Their Derivatives[J]. Surface Coatings Technology, 2003, 174: 27—32.
- [17] BIEDERMAN H. RF Sputtering of Polymers and Its Potential Application[J]. Vacuum, 2000, 59: 594—599.
- [18] STELMASHUK V, BIEDERMAN H, SLAVINSKA D, et al. RF Magnetron Sputtering of Polypropylene[J]. Vacuum, 2004, 75: 207—215.
- [19] KOUSAL J, HANUS T J, CHOUKOUROV A, et al. RF Magnetron Sputtering and Evaporation of Polyisobutylene and Low Density Polyethylene[J]. Surface Coatings Technology, 2005, 200: 472—475.
- [20] 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 Material, 2017, 27: 1700135.
- [21] ZHOU H, LI Z. Synthesis of Nanowires, Nanorods Nanoparticles ZnO through Modulating Methanol Simple Solution Method[J]. Material Chemistry Physical, 2005, 89: 326—331.