

高阻隔碳氢膜的制备及性能研究

陈光良^{1)†} 葛袁静²⁾ 张越飞²⁾ 张广秋²⁾ 张谷令¹⁾ 王久丽¹⁾ 刘元福¹⁾ 顾伟超¹⁾
冯文然¹⁾ 刘赤子¹⁾ 杨思泽¹⁾

¹⁾ (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

²⁾ (等离子体物理及材料实验室, 北京印刷学院, 北京 102600)

(2004 年 4 月 27 日收到, 2004 年 6 月 22 日收到修改稿)

利用射频等离子体化学气象沉积法(r.f. PECVD), 在 $12\mu\text{m}$ 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上制备了碳氢膜. 用原子力显微镜(AFM), X 射线光电子能谱(XPS), 激光拉曼光谱, 傅里叶红外光谱等仪器, 对碳氢膜的表面形貌和内部结构特性进行了较详细研究. 镀碳氢膜 PET 的阻隔性能在标准透水蒸气测试仪上进行检测. 实验结果证明, 沉积工艺参数对碳氢膜的生长速率及结构性能有重要影响. 在 PET 上沉积的是纳米碳氢膜, 该膜主要由 sp^2 和 sp^3 杂化的碳氢化合物组成; 当 PET 上碳氢膜厚度为 900nm 时, 阻水蒸气性能可提高 7 倍.

关键词: 碳氢膜, 射频等离子体化学气象沉积法, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 阻隔性能

PACC: 5275R, 8115H, 3520J

1. 引言

在包装材料领域, 广泛使用铝箔与铝塑复合材料做功能阻隔材料, 它解决了单层包装材料气体渗透与阻溶剂性能差的问题, 满足了当前包装工业的需要, 为人们的生活带来许多便利. 然而, 铝箔包装材料存在生产过程耗能大, 不透明, 不能用微波加热, 尤其是铝塑复合材料不易回收再生, 这些缺点与人们越来越追求环保的要求是背道而驰的^[1], 所以, 上世纪末以来, 人们一直在寻找性能更好的阻隔包装材料. 90 年代初期, 在聚合物上涂敷金属氧化或氮化物、氧化硅功能性薄膜, 已在包装领域扮演着重要角色. 然而, 这些薄膜的机械和延展性较差, 影响了它们的使用范围^[2].

碳氢化合物薄膜是一种新型阻隔材料, 早在 90 年代初期就有人将类金刚石(DLC)用作氯化钾晶体的防潮保护膜^[3]. 它与金属及硅类氧化物相比, 这种新的碳氢化合物涂层不但具有光学透明性、低磨损、高阻气性, 并有非常好的柔韧性, 便于回收再生利用, 没有环境污染, 而且具有更高的力学强度, 这一新型材料已引起包装材料领域科研工作者的浓厚兴趣^[4-9].

与其他制备碳氢膜的方法相比^[10-14], 射频等离子体化学气象沉积法(r.f. PECVD)具有生成薄膜均匀、生产效率高、沉积速率快、稳定性好、可调性和重复性好等优点. 本文以甲烷为碳源, Ar 气为稀释气体, 用 r.f. PECVD 法在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上沉积了碳氢膜, 并对制备工艺、膜的结构及阻隔性能进行了详细研究.

2. 实 验

图 1 是 r.f. PECVD 法制备碳氢膜的装置示意图. 上电极直径为 300mm 且与地线相连, $12\mu\text{m}$ 厚的 PET 放在与 13.56MHz 射频电源相连的下电极上, 同时在 PET 附近放置洁净的载波片用于测量沉积碳氢膜的厚度. 自偏压可以增加碳氢膜的沉积速率和密度, 根据偏压产生公式^[15] $V_b = k(w/p)^{1/2}$ (V_b 是偏压, k 为面积因子, w 是功率, p 为压强), 设计上下电极的直径比为 3, 放电时便可在下电极产生负自偏压. 实验中未在下电极加直流偏压, 因为许多研究^[16]发现膜的密度越大, 内应力越大, 影响膜与基材的结合牢度. 反应室起始压强约为 3Pa , 甲烷与 Ar 气的流量由浮子流量计和真空计显示压强值来控制. 沉积前期, 先通工艺要求的 Ar 气对基材溅射

[†]E-mail: chengl@aphy.iphy.ac.cn

清洗和表面改性(这样更有利于成膜及增强膜层间的结合牢固),再通甲烷,系统压强稳定后即可放电沉积碳氢膜。

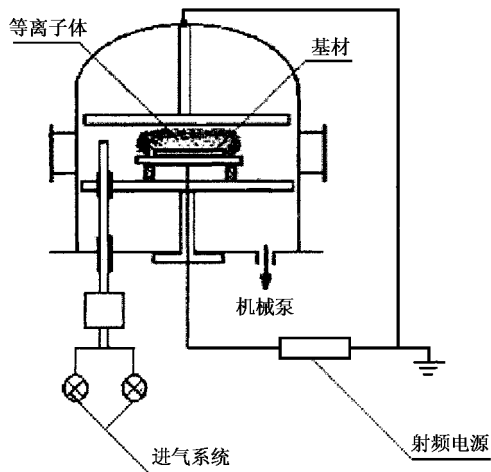


图1 r.f. PECVD 法制备碳氢膜的装置示意图

PET 上沉积碳氢膜的表面形貌用原子力显微镜 (AFM) (SPM9500-J3) 来检测;碳的化学键及结构特性用 x 射线光电电子能谱 (XPS) (MKII) 和激光拉曼光谱 (JYG-76400) 来表征;碳氢键的伸缩振动吸收用傅里叶红外光谱 (FT-8400) 测量;碳氢膜的厚度用轮廓仪 (FTSS-2) 测量留有台阶载波片上膜的厚度来标定。镀膜 PET 阻隔性能用 TSY-T₁ 型标准透水蒸气仪来检测。

3. 实验结果及讨论

3.1. 工艺参数对成膜速率的影响

碳氢膜沉积速率是影响它在包装领域是否被大多数生产厂家所接受的一个重要因素。因为沉积速率越快,单位时间内产量越高,成本越低,利润越丰厚,所以影响碳氢膜沉积速率的相关参数是我们研究的重要对象之一。功率是沉积碳氢膜过程中一个重要的工艺参数。功率越高,两电极间的电场越强,单位时间内分子的离化率就越高^[7],同时自负偏压也升高,离子撞击基材的速度和能量增大,故增加功率可提高碳氢膜的生长速率。图 2 是反应总压 20Pa,沉积 10min,自负偏压与甲烷浓度(% CH₄ =

$\left[\frac{\Phi_{\text{CH}_4}}{\Phi_{\text{CH}_4} + \Phi_{\text{Ar}} + \Phi_{\text{sys}}} \right] \times 100$) 对沉积速率的影响。

甲烷含量 10%, 放电功率 160W, 沉积 20min 条

件下,总压对沉积速率的影响如图 3 所示。

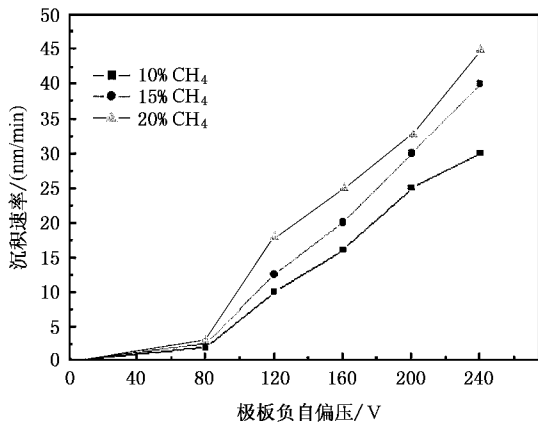


图2 负偏压对沉积速率的影响

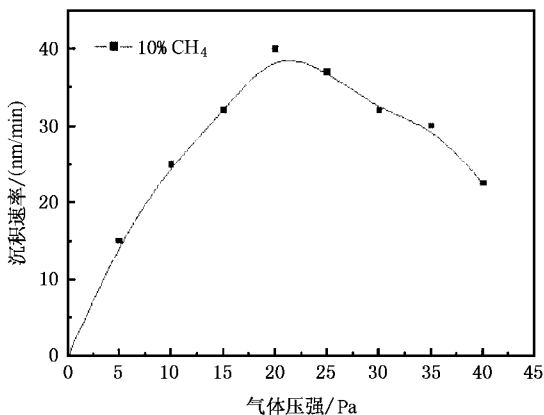


图3 气体压强对沉积速率的影响

从图中可以看出,当气体压强较低时,沉积速率随气体压强的增加而增加。对于本系统当气体压强升高到临界值(20Pa)左右时,沉积速率又随气体压强的增加而降低。气体压强对沉积速率的影响是一个较为复杂的过程。一方面,增加气体压强将增加反应器中反应气体的密度,增加等离子体中活性基团的数量,从而增大沉积速率;另一方面,根据极板负偏压产生公式,当气体压强升高时,负偏压将变小,故电子密度和能量将会降低,这又进一步导致离化率相对下降,沉积速率降低,所以这两方面因素对碳氢膜生长速率的影响是既相互促进又相互制约。

3.2. 碳氢膜的表面形貌

图 4 是在气压 20Pa,射频放电 120W,负自偏压 180V,CH₄ 体积分数为 15%,沉积时间为 30min 条件下制备的非晶碳氢薄膜的原子力二维表面形貌。从图中可以看到,用射频等离子体法制备的碳氢薄膜

表面光滑平整,膜层连续致密无微裂纹和针孔,具有

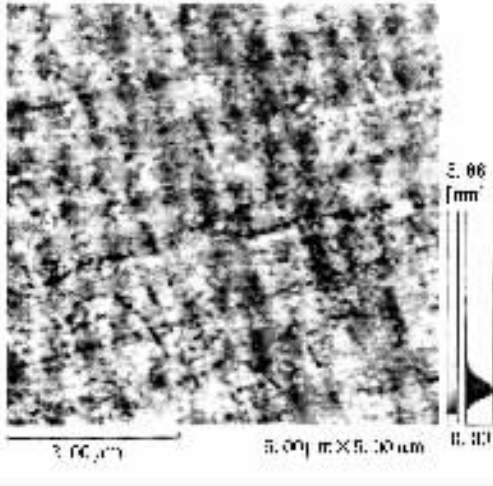


图4 碳氢膜的原子力二维形貌图

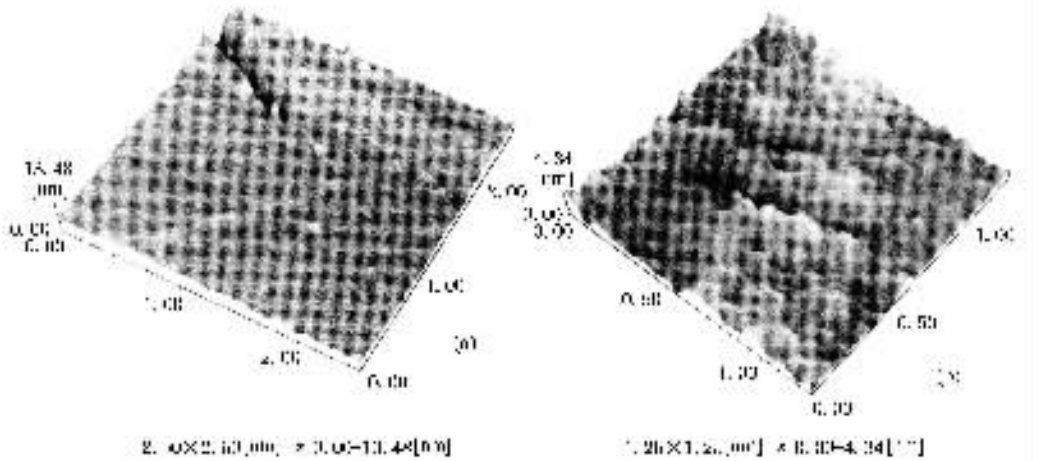


图5 碳氢膜的 AFM 3D 照片

非常均匀的显微结构,这对薄膜的高阻隔性是十分有利的。

为了更好地了解碳氢薄膜的表面结构与阻隔性能的关系,对该样品表面形貌做了进一步三维(3D)放大分析,如图5所示。

图5(a)照片的 z 轴范围0—13.48nm,在该图片中碳氢膜生长连续且存有一定趋向的晶体埂,这可能与进气方向和放电参数有关(沟槽是划痕);图5(b)照片是晶体埂的局部放大图,其 z 轴范围是0—4.34nm,从图中可较清楚的看到晶体埂是有一些粒径约30—50nm锥状颗粒密排堆积而成。

从整体上看,PET上制备的碳氢膜在致密性、连续性方面与功能阻隔层特点相一致,符合阻隔膜的性能要求。

3.3. 碳氢膜的红外 (FTIR) 光谱分析

由于C-H键在红外波段伸缩或弯曲振动非常剧烈,故傅里叶红外光谱技术已成为对检测C-H键结合方式的主要技术^[18]。图6是在气压20Pa,射频放电130W,负自偏压200V,沉积时间为10min条件下含不同浓度 CH_4 制备的碳氢薄膜在4000—2000 cm^{-1} 区的红外吸收谱。

从图6可以看出,随着 CH_4 浓度的增加,碳氢薄膜在2885 cm^{-1} 和2955 cm^{-1} 区的红外吸收峰逐渐增强,同时在3035 cm^{-1} 处出现了小的一个肩峰,它们分别对应 sp^3 C-H对称振动吸收, sp^2 C-H对称振动吸收和 sp^2 C-H振动吸收。这说明碳氢薄膜主要由 sp^2 的碳氢化合物组成,且随着 CH_4 浓度的增加,碳氢薄膜中氢的含量增加,而 sp^3 C-H的含量随 CH_4 浓度的

增加而增加,这是由于随着 CH_4 浓度增加, Ar^+ 的含量降低, Ar^+ 对C-H键的溅射作用减弱,使碳氢薄膜中的氢含量增加。同时由于 Ar^+ 流量的减小,导致 Ar^+ 轰击薄膜表面强度减弱,导致在薄膜中存在较多亚稳态的 sp^3 杂化的化合物。图6曲线b和c在3400 cm^{-1} 区出现的吸收峰是O-H键的强吸收峰,可能是与起始真空度较低,空气中的氧气也参与反应有关。

3.4. 碳氢膜的 XPS 和激光拉曼光谱分析

图7是气压20Pa,射频放电130W,负自偏压200V, CH_4 体积分数为20%,沉积时间为10min条件下制备的碳氢薄膜的 C_{1s} XPS能谱图。从图中可看出碳氢薄膜中 C_{1s} 的结合能为285.5eV,是一非对称的宽肩峰,半高宽2.5eV,而石墨的 C_{1s} 结合能位于

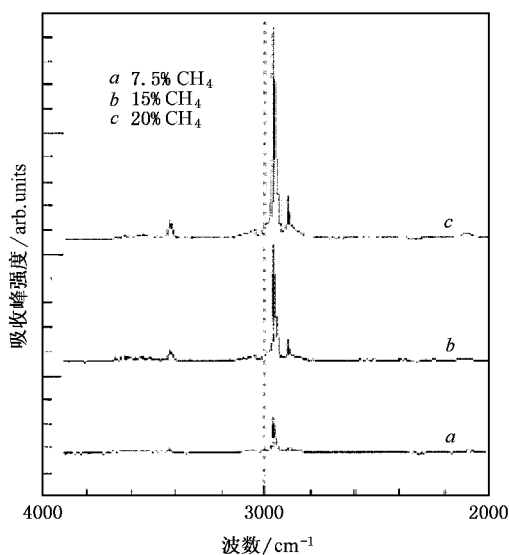


图6 甲烷浓度对碳氢膜红外谱图的影响

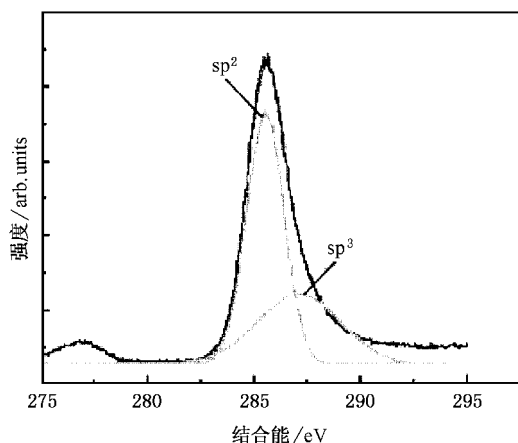
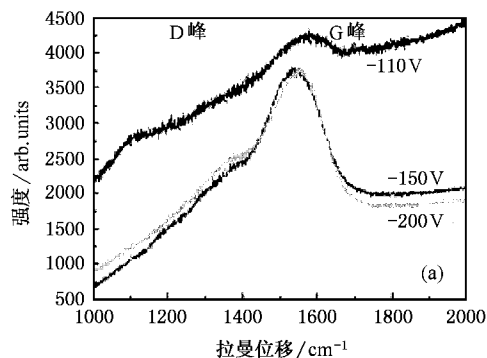


图7 碳氢膜 C1s 的结合能谱

284eV,半高宽 0.98eV,金刚石的 C1s 结合能位于 287eV,半高宽 1.1eV^[19],经过 Gauss 拟合,C 信号可分解为二个峰,位置分别为 285.5 eV 和 287.1 eV 结合能为 285.5 eV 处对应 sp² 键,结合能为 287.1 eV



对应 sp³ 键. XPS 实验结果也证明了前面红外实验的结果,即薄膜中主要由 sp² 杂化的化合物组成.

Raman 光谱是研究碳氢薄膜结构的一种有效工具.已知金刚石的一阶 Raman 光谱包含一个锐峰,位于 1332cm⁻¹,多晶石墨的一阶 Raman 光谱有两个锐峰构成,分别位于约 1580cm⁻¹和 1358cm⁻¹处,前者称为 G (graphitic) 峰,后者称为 D (disorder) 峰,其中 G 峰是由于石墨结构中 sp² C-C 键 E_{2g} 模式的伸缩振动,D 峰是所有无序碳共有的特征,源于晶体 Raman 散射 K=0 选律的弛豫即 A_{1g} 模式^[20,21].图 8(a) 所示是在气压 20Pa,CH₄ 体积分数为 20%,沉积时间为 10min,负自偏压分别为 110V,160V,200V 条件下制备的非晶碳氢薄膜的激光 Raman 谱图.从三条谱线中可以看出,碳氢薄膜的 Raman 光谱在 1100—1700cm⁻¹ 范围内存在一个很强的宽峰,在 -110V 下制备的碳氢薄膜在 1300—1400 cm⁻¹ 处的肩峰不太明显,而在 -160V 和 -200V 下制备的碳氢薄膜在 1300—1400 cm⁻¹ 处存在一个明显弱肩峰,这是典型的激光 Raman 光谱.为了进一步分析碳氢薄膜的精细结构,分别将 Raman 峰拟合两个 Gaussian 峰即 D 峰和 G 峰,如图 8(b) 所示.其中在 1543cm⁻¹ 处的主峰和在 1350cm⁻¹ 处的肩峰分别对应碳氢薄膜的 G 峰和 D 峰.G 峰和 D 的频率、半高宽等列于表 1.

表1 Raman 光谱的解析值

偏压/V	峰	周频/cm ⁻¹	半高宽	I _D /I _G
-110	D	-	-	-
	G	1578	-	-
160	D	1350	158	0.26
	G	1543	160	
-200	D	1355	126.4	0.29
	G	1548	155.6	

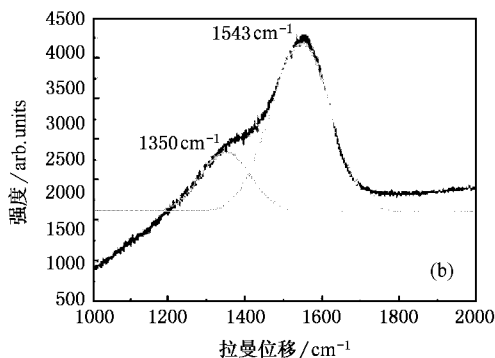


图8 碳氢膜的激光 Raman 谱

结合图 8(b)和表 1 可知,在较低的负偏压 -110V 下制备的碳氢薄膜 D 峰和 G 峰强度较弱,峰的位置较高,半高宽较大,这是由于在低偏压下离子轰击能量较小,导致薄膜中主要形成软类石墨的聚合态碳氢薄膜,且氢含量较高.随着负偏压增加到 -160V 和 -200V 时,D 峰和 G 峰强度增加,半高宽减小,D 峰和 G 峰向高频方向移动,但 D 峰和 G 峰的位置仍然较低 ($< 1580\text{cm}^{-1}$).G 峰的位置向高频方向移动,接近单晶石墨的 G 峰,表明薄膜中 sp^2 键在增加,薄膜中微晶石墨晶化程度增加,同时 D 峰的强度增加也证明了这一点;D 峰的位置和半高宽与薄膜的键角无序度有关,D 峰向高频方向移动,半高宽减小,表明薄膜中碳原子发生有序化,薄膜中氢含量降低.Raman 谱中的 D 和 G 峰位置相对较低,

表明薄膜中存在一定量的 sp^3 键,同时还有大量的无序键角.从表 1 也可以看出在 -160V 和 -200V 时,随着负偏压的增加, I_D/I_G 的值在增加,表明非晶碳氢薄膜中微晶的数量和尺寸在增多,向有利于提高碳氢膜阻隔性能的方向发展^[7].

3.5. 镀碳氢膜 PET 阻隔性能

不同沉积工艺条件下,镀碳氢膜 PET 对水蒸气的阻隔性能,如表 2 所示.

从表 2 中可以看到,随着 PET 上碳氢膜厚度的增加,阻水蒸气性能逐步提高,4 号与 3 号样品除 Ar 气分压不同外,其他宏观工艺参数都相同,且碳氢膜的厚度也比 3 号薄,但阻隔提高率却比 3 号样品高 47%,这说明 Ar 气含量对碳氢膜的表面及内部结构

表 2 镀膜 PET 对水蒸气阻隔测试结果

样品号	甲烷分压/Pa	氩气分压/Pa	功率/W	沉积时间/min	膜厚/nm	透水蒸气量($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)	阻隔提高率/%
原始 PET	-	-	-	-	-	66.00	0
1	4	13	130	2	70	41.92	57.5
2	4	13	130	3	90	30.15	118.9
3	4	20	140	30	650	15.84	316.7
4	4	28	140	30	620	9.51	593.7
5	4	13	140	40	900	8.12	711.2

都有重要影响,适当增大 Ar 气含量,可提高碳氢膜的阻隔性能;当碳氢膜的厚度 900nm 时,PET 阻隔率提高 7 倍多.

4. 结 论

以 CH_4 为碳源,Ar 为稀释气体,用射频等离子

体增强化学气相沉积法,在 PET 上可沉积阻隔性能优良的碳氢膜,该膜主要由纳米级 sp^2 和 sp^3 杂化的碳氢化合物颗粒堆积而成.碳氢膜沉积工艺参数对膜的结构有重要影响.膜表面致密光滑,没有微小针孔和裂纹等缺陷,对阻隔性能的提高十分有利.镀碳氢膜 PET 的阻隔性能都有提高,当膜厚为 900nm 时,阻水蒸气率可提高 7 倍.

[1] Walther M, Heming M and Spallek M 1996 *Surf. Coat. Technol.* **80** 200

[2] Moser E M *et al* 1998 *Thin Solid Films* **317** 388

[3] Lu F X *et al* 1992 *Thin Solid Films* **212** 220

[4] Gan Z H *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3509

[5] Guerino M *et al* 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 316

[6] Yang W B *et al* 2003 *Chin. Phys. Soc.* **12** 1257

[7] Vasquez-Borucki S *et al* 2000 *Diamond Relat. Mater.* **9** 1971

[8] Mitsuhiro Y *et al* 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174** - **175** 1033

[9] Watanabe S *et al* 2002 *Thin Solid Films* **420** - **421** 253

[10] Inaba H *et al* 2002 *Vacuum* **66** 487

[11] Zhang Q *et al* 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1179

[12] Li K Y *et al* 2001 *Diamond Relat. Mater.* **10** 1855

[13] Lung B H *et al* 2001 *Mater. Chem. Phys.* **72** 163

[14] Yang W B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) [杨武保等 2003 物理学报 **52** 140]

[15] Zhou Y G 1997 *Materials Sci. Tech.* **5** 36 (in Chinese) [周亚光 1997 材料科学与技术 **5** 36]

[16] Franceschini D F *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 3229

[17] Piazza F *et al* 2001 *Thin Solid Films* **383** 196

[18] Wei Q *et al* 2000 *International Material Reviews* **45**(4) 149

[19] Filik J *et al* 2003 *Diamond Relat. Mater.* **12** 974

[20] Sagnes E. *et al* 1999 *J. Non-crystalline Solids* **249** 69[21] Lamberton R W *et al* 1998 *Thin Solid Films* **333** 114

Study on the preparation of high barrier hydrogenated carbon film and its properties

Chen Guang-Liang^{1,2)} Ge Yuan-Jing²⁾ Zhang Yue-Fei²⁾ Zhang Guang-Qiu²⁾ Zhang Gu-Ling¹⁾
Wang Jiu-Li¹⁾ Liu Yuan-Fu¹⁾ Gu Wei-Chao¹⁾ Feng Wen-Ran¹⁾ Liu Chi-Zi¹⁾ Yang Si-Ze¹⁾

¹⁾(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

²⁾(*Laboratory of Plasma Physics and Materials, Beijing Institute of Graph Communication, Beijing 102600, China*)

(Received 27 April 2004 ; revised manuscript received 22 June 2004)

Abstract

Hydrogenated carbon thin films were fabricated on the surface of polyethylene terephthalate (PET) by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (r. f. PECVD). The film structure properties were studied by means of atomic force microscope (AFM), x-ray photo-electron (XPS), laser Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectra (FTIR) etc. The barrier property of the film was conducted on the water vapor permeation instrument. The results show that nano-hydrogenated carbon films have been deposited on PET surface and they are mainly composed of sp^2 and sp^3 hybridized hydrogenated carbon compounds. Plasma parameters influence the films' growth rate and structure characteristics. The film reduces the water vapor permeation ratio of the PET by 7 times at a film thickness of only 900nm.

Keywords : hydrogenated carbon film, r.f. PECVD, PET, barrier property

PACC : 5275R, 8115H, 3520J