

# 探究氧气流量对新型高阻隔薄膜材料的制备及性能的影响

张健\* 牛夏斌 孟辉波 齐振华 李建浩  
(沈阳化工大学 能源与动力工程学院 沈阳 110142)

## Effect of Oxygen Flow Rate on the Preparation and Performance of New High Barrier Film Materials

ZHANG Jian\*, NIU Xiabin, MENG Huibo, QI Zhenhua, LI Jianhao

(School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract** Vacuum reactive evaporation coating technology was used to deposit  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x$  on the surface of PET (polyethylene terephthalate). It improves the traditional evaporative coating equipment, and a uniform gas pipe was introduced to control the oxygen inlet position and flow rate. The influence of oxygen flow rate on film morphology, binding force, and barrier properties during reactive evaporation was studied. SEM, EDS, 3M standard tape, and oxygen permeator were used to characterize thin films. The results show that the  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  composite film can effectively improve the barrier properties, compactness, and binding force between the coating and the film. The  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  composite film was vapor-deposited under the background vacuum of  $8 \times 10^{-4}$  Pa, reaction pressure of  $1 \times 10^{-2}$  Pa, current of 80 A, transition layer oxygen flow rate of 50 mL/min, cap layer inflation flow rate of 100 mL/min. The binding force between film layers was 1.52 N/mm, and the oxygen transmission rate was  $1.1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ . Compared with the traditional aluminum film, the binding force was increased by 2 times, and the barrier property was increased by 4.5 times.

**Keywords** Vacuum reaction evaporation coating technology,  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  composite film, Oxygen flow rate, Barrier properties, Binding force

**摘要** 利用真空反应蒸发镀膜技术在PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)表面沉积 $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x$ 三层镀层,通过改进传统蒸发镀膜设备,增添匀气管,控制氧气通入位置及流量,研究了氧气流量对膜层形貌、膜层结合力和阻隔性的影响。采用扫描电子显微镜、能谱仪、3M标准胶带、透氧仪等测试仪器对膜层形貌和表层元素进行了表征和分析,并得到最佳工艺条件。结果表明:改进设备后沉积的 $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$ 复合膜,可以有效的提高薄膜的阻隔性、致密性以及镀层与薄膜间的结合力。在本底真空 $8 \times 10^{-4}$  Pa、反应气压 $1 \times 10^{-2}$  Pa、电流80 A、过渡层氧气流量50 mL/min、盖层充气流量100 mL/min等工艺下蒸镀的 $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$ 复合膜,膜层薄膜的结合力为1.52 N/mm,氧气透过率为 $1.1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ,与传统铝膜相比,结合力提高2倍,阻隔性提高4.5倍。

**关键词** 真空反应蒸发镀膜技术  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$ 复合膜 氧气流量 阻隔性 结合力

中图分类号:TH691.9 文献标识码:A doi:10.13922/j.cnki.cjvst.202009002

近年来,随着经济的发展及人们生活水平的提高,消费者对包装材料的要求越来越高,如食品包装材料被要求具备保鲜性、抗菌性、高阻隔性以延长食品的货架寿命等特点<sup>[1-2]</sup>。高阻隔膜材料因阻

隔性能优异,且成本低廉、耐腐蚀、加工方便、印刷适应性强、机械性能好、无毒等优点,广泛应用于食品、药品、精密电子器件、酒类等产品包装<sup>[3-4]</sup>。一般来说,塑料薄膜对气体有较高的阻隔性,尤其对氧

气、二氧化碳、水蒸气等,而其中PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)薄膜是一种综合性能较优的阻隔高分子材料,但对部分气体的阻隔性不理想,在以往薄膜中,通常将PET薄膜作为基材,在高真空下,把沸点较低的金属铝镀在基材表面,使薄膜具有较好的光泽,且阻隔性可以提高到 $4.0\text{--}5.5\text{ cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ <sup>[5-7]</sup>。经印刷、加工等工艺后可制成各种包装材料。传统PET膜上镀铝虽然可以提高薄膜的阻氧阻水性能、增强薄膜的导电性能、消除薄膜表面静电效应,但铝层与PET基材结合力度差、顶层薄膜易与空气中的氧气反应,薄膜易变形、脱落,降低了薄膜的使用寿命<sup>[8-9]</sup>。相比于Al薄膜,AlO<sub>x</sub>热膨胀系数介于Al与PET基材之间,使得AlO<sub>x</sub>/PET薄膜的膜基结合强度较好,氧气透过率更低,且不易与外层氧气发生反应,使用期限更久,但氧化铝镀层脆性较高,因而膜层厚度不易过厚,否则容易发生脆性断裂<sup>[10-15]</sup>。所以在Al与PET基材中间增加AlO<sub>x</sub>过渡层,并在Al膜表面增加AlO<sub>x</sub>盖层,便可以缓解因膨胀系数不匹配产生的界面应力过大以及厚度过厚引起的脱落、脆性断裂等问题。制备的AlO<sub>x</sub>+Al+AlO<sub>x</sub>/PET复合膜不仅具有较好的界面结合强度、较高的阻隔性能,而且可以防止膜层外层氧化,延长薄膜的使用寿命。

薄膜有许多制备方法,其中有磁控溅射法、反应蒸发法、电子束蒸发法、化学气相沉积法等<sup>[16-17]</sup>,但由于制备工艺和制备方法的不同,薄膜的生产效率、阻氧阻水性能,以及与基膜的结合力都会有明显的变化。相比之下,采用真空反应蒸发技术制备高阻隔薄膜具有生产设备简单、操作方便,制成的薄膜纯度高、质量好,厚度可较准确控制,成膜速率快、环保无毒、资源浪费少,薄膜的生长机理简单等优点,是目前技术成熟度最高的高阻隔薄膜制备方法<sup>[18-21]</sup>。但传统真空反应蒸发镀膜设备由于充气位置的限制,易在蒸发表面发生反应,镀膜成分不易控制,成膜质量不均匀。

本文在传统真空镀膜设备的基础上,进行新型膜器设计,增添匀气管,调节气体通入位置,控制膜层成分的生成,增加反应速率。对比传统蒸发设备仅能蒸镀铝膜或氧化物薄膜的缺点,在新型膜器上,采用真空反应蒸发镀膜技术,在PET基体上蒸镀三层薄膜(第一层为过渡氧化铝层,第二层为纯铝层,第三层为盖层氧化铝层),通过改进传统膜器设计,探究氧气流量对膜层结合力和阻隔性能的影响。

## 1 实验

实验仪器采用中国科学院沈阳科学仪器股份有限公司生产的DZS500型电子束蒸发与电阻蒸发复合镀膜系统进行反应蒸发镀膜的研究,图1为改进型真空反应蒸发装置示意图(图为简化装置,仅说明匀气管位置),本文在原有实验器材的基础上,改进试验设备,在充气口处添加匀气管,以此增加反应速度,调节三层膜层的形成。实验基材厚度为12 μm的PET薄膜,所用加热方式为电阻加热,靶为钨锅,加热时长1-3 min。反应气体纯度为99.99%的氧气(O<sub>2</sub>),氧气流量为20-150 mL/min(标准状态),充气位置由匀气管调节,需沿样品表面切线方向充入,真空室中本底真空为 $8\times 10^{-4}\text{ Pa}$ ,工作气压为 $1\times 10^{-2}\text{ Pa}$ ,靶电流为80 A。

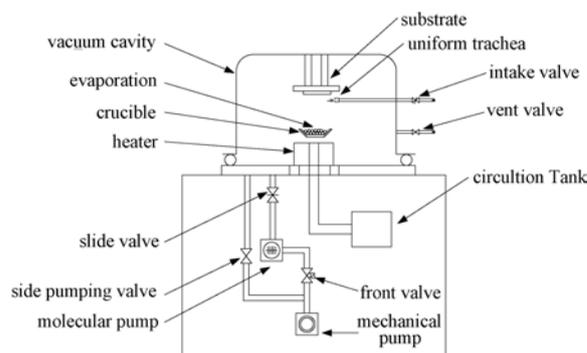


图1 真空反应蒸发装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of vacuum reaction evaporator

本实验为增加薄膜的阻氧性能,提高基膜结合力,需在PET薄膜上镀氧化铝+铝+氧化铝三层薄膜,每次工艺略有改变。

实验前,将PET薄膜放在基板上,调节匀气管角度与薄膜水平,钨锅与基材的距离固定为100 mm,关闭真空室。

制备过程:

第一层过渡氧化铝:利用机械泵将真空抽至1 Pa以下,再开启分子泵,将本底真空抽至实验要求数值后,通入氧气,氧气流量为20-80 mL/min,再将钨锅加热,电流为80 A,反应时间约2 min后,关掉电流与节气阀,将样品室冷却。

第二层纯铝:第一层过渡氧化铝反应冷却后,保持真空室真空状态,利用机械泵、分子泵组合,将本底真空抽至 $8\times 10^{-4}\text{ Pa}$ ,不通入氧气,将钨锅加热,加热电流仍为80 A,薄膜生长3-5 min后,将样品室冷却。

第三层盖层氧化铝:第二层纯铝反应冷却后,仍保持真空室真空状态,本底真空仍抽至 $8 \times 10^{-4}$  Pa,将钨锅加热,加热电流仍为80 A,加热后充入氧气,氧气流量为50–150 mL/min,反应时间约2 min。

试验完成后,将样品室冷却,取出样品进行检测、分析。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 新型高阻隔薄膜膜层分析

薄膜的表面粗糙情况是评价膜层质量高低的主要因素之一<sup>[22–23]</sup>。传统纯铝薄膜由于膜层表面粗糙、致密性较差,已不适用新型食品的包装,而高阻隔薄膜通过新型三层氧化铝的蒸镀和制备工艺的

改进,可以使膜层表面变得更加平整。利用真空扫描电子显微镜对PET基体上沉积的三层薄膜微观形貌进行了表征,如图2所示。图2(a)(b)为膜层的表面形貌图。图2(a)为正常氧气流量下的样品表面形貌图,可见整个图层呈现出致密的四菱形结构,整体分布均匀,致密性较好,涂层表面平整。图2(b)是高氧气流量下的样品表面形貌图,可见整个涂层出现裂痕、缝隙。图2(c)为膜层的断面形貌图,从断面形貌图中可以看出薄膜涂层整体较为平整,膜层与基体结合紧密,无脱落痕迹,无裂痕。图3(a),(b)是高阻隔薄膜铝、氧元素分布图。膜层分析结果表明,膜层中只含Al和O两种元素,没有检测到其他元素,且图层中的看出Al元素和O元素分布配比较为均匀,膜层质量较高。

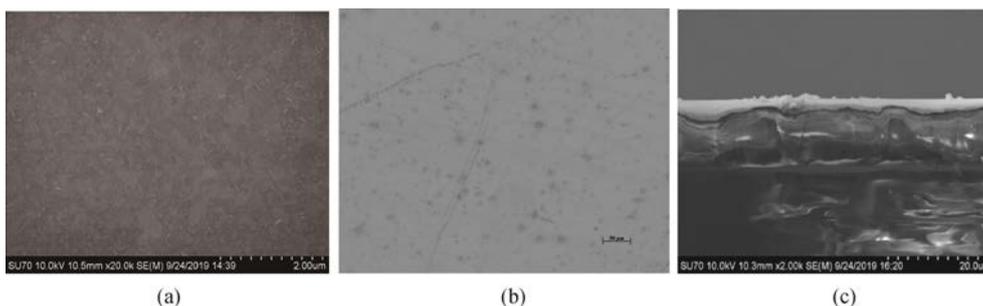


图2 高阻隔薄膜的表面形貌图(a)(b)及断面图(c)

Fig.2 Surface topography (a) (b) and cross-section (c) of high barrier film

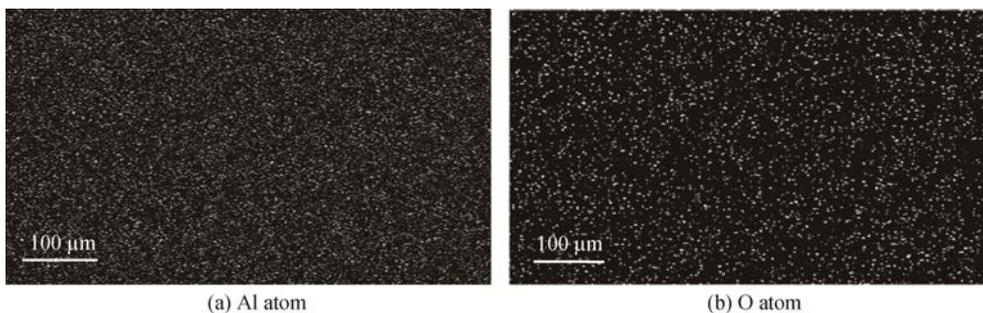


图3 高阻隔薄膜元素分布状态

Fig.3 High barrier film element distribution

### 2.2 氧气流量对膜层结合力的影响

薄膜中原子比例与氧气流量的关系如图4所示,随着氧气流量的增大,O:Al原子比逐渐增大,当氧气流量达到某个值时(如图4所示 $O_2$ 流量大约为110 mL/min,原子比例约为1.45:1,膜层成分接近于 $Al_2O_3$ ),继续增大通气量,原子比会出现一个水平区间,它不会随氧气流量的增加而增大,而是趋于平缓。这是由于随氧气流量的增加,膜层由纯铝薄膜

向氧化铝膜靠近,当氧气流量达到一定数值后,氧化铝膜层中氧元素达到饱和,超过这个数值后,氧气流量的变化对膜层成分的影响,将不再明显。

氧气流量与膜层结合力的关系如图5所示,可以看出高阻隔薄膜结合力高于传统纯铝薄膜,而在高阻隔薄膜中,当氧气流量由20 mL/min增大到80 mL/min时,膜层的结合力呈现出先增大后减小的趋势,其中氧气流量为50 mL/min时,膜层结合力最

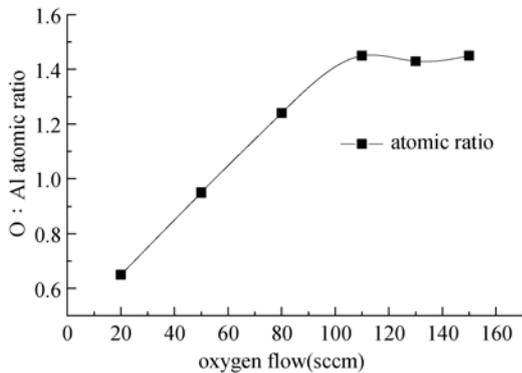


图4 氧化铝层的原子比

Fig.4 The atomic ratio of the alumina layer

高为 1.52 N/mm。这主要是因为:一是由于纯 Al 膜层与基材的附着力度不强,随着氧气浓度的增大,薄膜的氧化程度更高,在膜层与基体之间引入氧化物可以与基体表面残留的 O 元素产生微量的化学反应,从而产生化学键增加膜层的结合力;二是由于纯 Al 膜层与 PET 基材性能差异较大, PET 基材吸水性较好,作为常见的吸水材料,吸水性为 0.6%,当氧气流量较小时,基材表面主要为纯 Al 膜层,在基材释放水分后易脱落,而随着氧气流量的增加,膜层表面全覆  $\text{AlO}_x$  膜层,会隔绝 PET 水分的释放,提高膜层的结合力。与纯 Al 膜层相比,  $\text{AlO}_x$  膜层与基材的热膨胀系数相差更小,可以减缓膜层与基体之间因热膨胀系数差异过大引起的内应力集聚,从而提升膜层与基体间的结合力。但随氧气流量的继续增大,膜层中氧原子比例增加,造成氧比例过高,使得薄膜内应力增大,而应力聚集使薄膜容易脱落,影响膜层的结合力<sup>[24]</sup>。

### 2.3 氧气流量对薄膜阻隔性的影响

氧气透过率是指透气稳定时,在单位压力和恒

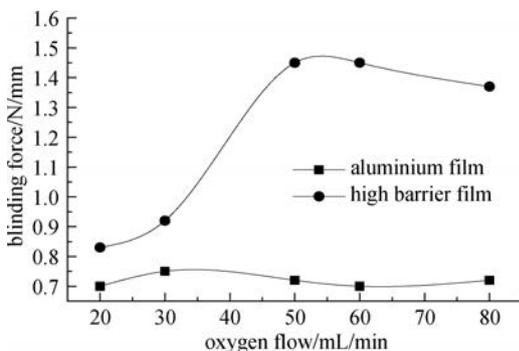


图5 氧气流量对结合力的关系

Fig.5 The relationship between the oxygen flow rate and binding force

定温度下,单位时间内透过氧气的体积,它是衡量高阻隔薄膜阻隔性能好坏的指标,透过率越低,说明它的阻隔性能越好<sup>[25-26]</sup>。

氧气流量对  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  复合膜阻隔性的影响主要反映在第三层盖层氧化铝薄膜中。根据图 6 可以看出,传统纯铝薄膜的阻氧性为  $4.7 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ,  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  三层复合膜的阻氧性最高为  $1.1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ,阻氧性能提高近 5 倍。  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x/\text{PET}$  三层复合薄膜的阻氧性明显优于传统纯铝薄膜。针对氧气流量对薄膜阻隔性的影响,由图 6 氧气流量与薄膜的阻氧性关系可知,当氧气流量 100 mL/min 时,薄膜的阻隔性最好,氧气透过率最低为  $1.1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。在此之前薄膜的氧气透过率随氧气流量的增加而下降,这主要由于随着氧气流量的增加,真空室中气体浓度增加,使蒸发出来的铝粒子与氧结合的更加充分,生成薄膜速率加快,提高了膜层的覆盖程度;另一个原因是随着氧气流量的增大,膜层中含氧量提高,使膜层的致密性较好,间接的提高了薄膜的阻隔性。但当氧气流量过大时,膜层的厚度增加,脆性下降,易出现裂痕,增大了气体透过的空隙,影响薄膜的阻隔性。如图 2(b) 高氧气流量下的膜层形貌图,由于膜层过厚,膜层表面出现裂痕。

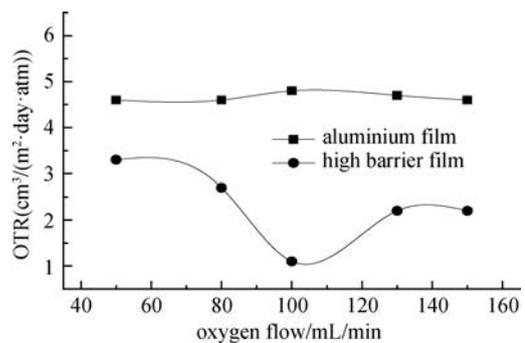


图6 氧气流量与薄膜的阻氧性关系

Fig.6 The relationship between the oxygen flow rate and the oxygen barrier properties of films

## 3 结论

(1) 实验通过改进传统蒸发镀膜设备,改变匀气管进气角度,调节设备充气流量,改善工艺流程,在 PET 基底薄膜上制备  $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x$  三层镀层,实验方案可行。

(2) 采用真空反应蒸发镀膜工艺制备的新型高阻隔薄膜表面平整,致密性好,膜层与基体附着力

高,膜层对气体的阻隔效果比较明显。

(3)氧气流量对薄膜结合力的影响主要体现在第一层过度氧化铝层。当氧气流量为50–60 mL/min时,薄膜的结合力最大为1.51 N/mm,此时膜层中的原子比为1:1,膜层与基体之间附着力高,膜层不易脱落、变形。

(4) $\text{AlO}_x+\text{Al}+\text{AlO}_x$ /PET薄膜的阻氧性在一定数值内(100–110 mL/min),随着氧气流量的增大而提高,超过极限值后,继续增大氧气流量,会使薄膜的阻隔性降低。当通气量为100 mL/min时,薄膜的阻隔性最好,为 $1.1 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。此时原子比例为1.45:1,膜层具有较高的阻隔性。

#### 参 考 文 献

- [1] 丁泽良, 孙敏, 王文韬. 溅射工艺参数对 $\text{SiO}_2$ /PET包装膜结合强度的影响[J]. 包装学报, 2013, 5(2): 26–29
- [2] 张啸宇, 谭俊. 气相沉积Ti/TiN多层薄膜的力学及耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 80–84+91
- [3] 刘盛友, 刘长松, 程千会.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超疏水薄膜的制备及其耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 238–244
- [4] KIM P, KREDER M J, ALVARENGA J, et al. Hierarchical or not? Effect of the Length Scale and Hierarchy of the Surface Roughness on Omniphobicity of Lubricant Infused Substrates[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1793
- [5] 林长生.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ /PET复合膜的制备及其透湿性能研究[D]. 湖南: 湖南工业大学, 2015
- [6] 潘健, 叶青松, 胡国利. 蒸镀氧化铝、氧化硅型高阻隔性包装薄膜[J]. 塑料包装, 2018, 28(2): 20–22
- [7] 彭丽平, 王兆松, 李剑锋, 等. 铝基复合材料表面多层复合厚膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2010, 25(5): 505–509
- [8] 孙宝玉, 巴德纯, 段永利, 等. 真空热处理对镀Al薄膜NdFeB磁体组织和耐蚀性的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2011, (2): 221–224
- [9] 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
- [10] 朱雪婷, 孙勇, 郭中正, 等. 射频磁控溅射沉积Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米多层膜的结构及性能[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 24(5): 477–482
- [11] SEONG J W, KIM S M, CHOI D W, et al. Transparent Oxygen Impermeable  $\text{AlO}_x$  thin Films on Polycarbonate Deposited by Reactive ion Beam Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2005, 245: 60–64
- [12] Wu J, Li Y, Li Z, et al. Ultra-Slow Growth Rate: Accurate Control of the Thickness of Porous Anodic Aluminum Oxide Films[J]. Electrochemistry Communications, 2019, 109(3): 1–5
- [13] FAVARO M, ZANAZZI E, PATELLI A, et al. Aluminum Doped Zinc Oxide Coatings at Low Temperature by Atmospheric Pressure Plasma Jet[J]. Thin Solid Films, 2020, 708(2): 1–7
- [14] STRULLER C F, KELLY P J, COPELAND N J. Aluminum Oxide Barrier Coatings on Polymer Films for Food Packaging Applications[J]. Surf Coat Tech, 2014, 241(3): 130–137
- [15] 王博, 魏世丞, 王玉江, 等. 磁控溅射技术制备二氧化钛薄膜研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(8): 257–264
- [16] 江凯, 李远洁, 毛玉政. 磁控溅射氧气流量对非晶InGaZnO薄膜特性的影响研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(10): 1180–1184
- [17] 张继凯. 磁控溅射镀制 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜及其应用[D]. 西安: 西安工业大学, 2010
- [18] 刘家琴, 曹玉杰, 张鹏杰, 等. 钎铁硼表面真空蒸镀Al膜的制备及其性能[J]. 材料热处理学报, 2017, 38(3): 159–166
- [19] FAHLTEICH J, FAHLAND M, SCHONBERGER W, et al. Permeation Barrier Properties of Thin Oxide Films on Flexible Polymer Substrates[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(10): 3075–3080
- [20] 王东亮. 真空蒸发镀膜法制备二氧化钛薄膜催化降解苯酚[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2008
- [21] 陈超. 影响真空蒸发镀膜膜厚的因素分析[J]. 数字通信世界, 2018(1): 1–2
- [22] 吕绪明, 马贤, 何熒, 等. 真空蒸发镀膜法制备金属铈薄膜的表征[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(4): 39–43
- [23] 何蕾. 薄膜的制备及其热释光特性研究[D]. 新疆: 新疆大学, 2008
- [24] 周永, 孔翠翠, 李晓伟, 等. Ti/Al过渡层对共掺杂类金刚石薄膜性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 268–275
- [25] 王超楠, 卢加永, 鲁昕, 等.  $\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 复合薄膜的制备及其阻隔性能研究[J]. 包装工程, 2020, 41(7): 107–112
- [26] 孙智慧, 智慧, 刘壮, 等. 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