

四甲基硅氧烷制备  $\text{SiO}_x$  低表面能薄膜

周美丽, 陈强, 岳蕾, 葛袁静

(北京印刷学院等离子体物理及材料研究室, 北京 102600)

**摘要:** 采用 13.56MHz 的射频等离子体聚合装置, 以四甲基二硅氧烷 (TMDSO) 为单体、氧气为反应气体、氩气为电离气体, 在载玻片、单晶硅片、PET、BOPP 等基体材料上沉积氧化硅低表面能薄膜。在薄膜的制备工艺研究中, 通过改变放电方式、工作压强、放电功率、沉积时间、氩气和 TMDSO 单体的比例等参数, 研究氧化硅薄膜的沉积速率; 通过傅立叶红外光谱仪 (FTIR)、原子力显微镜 (AFM) 等分析了沉积膜的化学组成和结合状态; 利用接触角测定仪测量薄膜的接触角, 从而计算薄膜的表面能, 最终从结构分析上研究影响  $\text{SiO}_2$  薄膜低表面能内在因素。

**关键词:** PECVD; 四甲基二硅氧烷; 低表面能薄膜;  $\text{SiO}_x$  薄膜

**中图分类号:** TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2006)04-0068-03

Preparation of Low Surface Energy  $\text{SiO}_x$  Film by Tetramethyldisiloxane

ZHOU Mei-li, CHEN Qiang, YUE Lei, GE Yuan-jing

(Beijing Institute of Graphic and Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Experiments were made to produce  $\text{SiO}_x$  by PECVD on microscope slides substrates of PET, BOPP, and so on, using a gaseous mixture of Tetramethyldisiloxane with argon. During the procedure, we studied the deposition rate by changing the discharge power, deposition time and the percentage of TMDSO. Under those conditions, the effect of the TMDSO concentration in the plasma on the film composition and structure and the low energy character was studied using Fourier transform infrared adsorption spectroscopy (FTIR), contact angle and Atomic Force Microscopy (AFM).

**Key words:** PECVD; tetramethyldisiloxane; low surface energy film;  $\text{SiO}_x$  film

等离子体制备  $\text{SiO}_2$  薄膜在工业界的应用, 首先是在食品和药品的保质保鲜方面。由于其阻隔性高、微波可透过性好等优异性能在食品药品保值保鲜、微波加热食品等包装领域中受到广泛的重视。而采用等离子体制备氧化硅作为低表面能薄膜的应用, 只是最近才有报道。

低表面能薄膜是指表面能低于  $27(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  的薄膜。它不沾水、不沾油, 在数字印刷板材的制备、贵重文物保护及关键电子器件保护方面有重要的意义和良好的应用前景。通常低表面能薄膜是采用化学氟化方法合成, 但合成材料结构不稳定、工艺复杂和温室气体废物污染等, 影响低表面能薄膜的应用。等离子体合成, 特别是采用脉冲等离子体合成, 可以有效、方便、简易裁减聚合反应的分子链长短和大小、控制基团密度, 达到控制薄膜的表面性能, 具有化学合成及连续等离子体合成法等不可比拟的优点<sup>[1,2]</sup>。因此我们准备在等离子体沉积  $\text{SiO}_2$  薄膜的初步研究基础上<sup>[3]</sup>, 采用四甲基二硅氧烷作为单体, 研究连续等离子体、脉冲等离子体聚合氧化硅薄膜的性能。通过对薄膜水的接触角和表面张力的测试, 认识等离子体聚合

薄膜的亲疏水性能。采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 和原子力显微镜 (AFM) 对薄膜的结构成分以及表面形态变化进行了表征, 分析了聚合物的结构对薄膜性能影响。

## 1 实验

$\text{SiO}_x$  薄膜的制备是在平板式电容耦合等离子体化学气相沉积装置上进行, 实验装置简图见图 1。其中平行板电极间距为 50mm, 13.56MHz 射频源通过容式匹配器输入到下电极, 上电极接地, 各类基片 (KBr 压片除外) 在 5min 乙醇超声清洗后放置在下极板上; 单体四甲基二硅氧烷 (1, 1, 3, 3 - Tetramethyldisiloxane) 由辅助电离气体 Ar 载入到真空室, 由上极板均匀分布的小孔扩散到电极之间。在实验的本底真空要求在 5Pa 以下。

根据测量要求, 基片分别采用: KBr 压片, 进行聚合薄膜的 FTIR 分析; 载玻片上, 研究所成膜的表面形态。PET, BOPP 研究薄膜的表面能。

**收稿日期:** 2006-06-20

**作者简介:** 周美丽 (1980 - ), 山东泰安人, 北京印刷学院助教, 主要研究方向为低温等离子体。

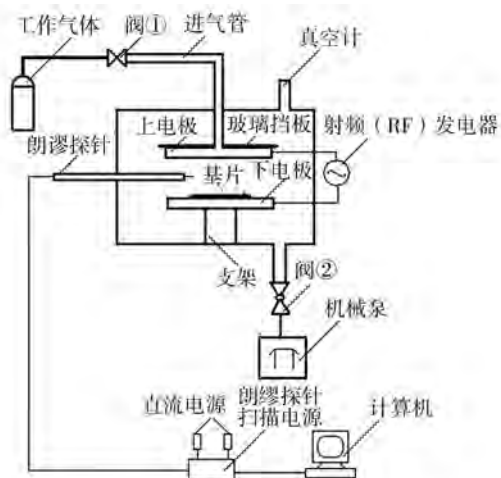


图 1 等离子体实验装置简图

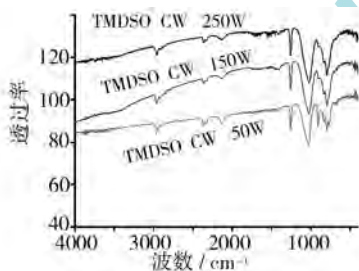
Fig 1 Diagram of plasma experimental device

在材料性能分析中,接触角(WCA)测试采用河北承德生产的 JY-82 接触角仪,以水和二碘甲烷为介质;红外光谱测试(FTR)使用日本岛津公司的 FTR-8400 红外光谱仪,精度为  $\pm 4\text{cm}^{-1}$ ;薄膜的厚度及其粗糙度采用英国泰勒霍普森公司生产的型号为 FTS-S3C 的台阶仪测量。AFM 采用北京本原纳米仪器有限公司推出的 CSM3000 多模式扫描探针显微镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

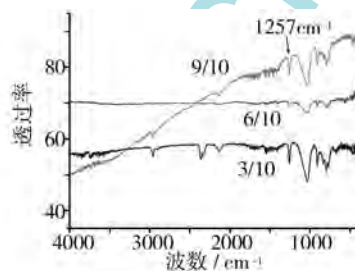
图 2 显示,采用单体四甲基二硅氧烷在连续等离子体放电模式下,聚合的  $\text{SiO}_x$  薄膜。谱图中在  $1100 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 、 $880 \sim 780\text{cm}^{-1}$  的吸收峰分别代表 Si—O—Si 反对称伸缩振动和对称伸缩振动, $870 \sim 690\text{cm}^{-1}$  对应 Si—C 的伸缩振动表明  $\text{SiO}_2$  薄膜已经形成,同时还有 Si—C 化合物的存在。<sup>[4]</sup>

图 2 连续等离子体放电模式下不同功率比较  
(气压 20Pa, 时间 20min)Fig 2 Comparison of powers under  
continue plasma discharge mode

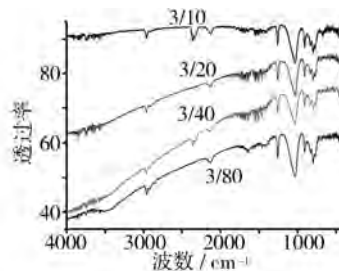
从图中可以看到,随着功率的增加,薄膜中的  $\text{SiO}_x$  成分变纯。在低功率时如 50W 时,在  $770\text{cm}^{-1}$  和  $908\text{cm}^{-1}$  处出现杂质峰,分析认为可能是 Si— $\text{CH}_2$  的非对称摇摆峰随着功率的增

加,这两处杂质峰逐步消失, $908\text{cm}^{-1}$  峰在 150W 输入功率时就已消失。Si—C 的存在使得薄膜的表面的疏水性降低,较高的功率降低了薄膜的表面能。

在脉冲等离子体放电的模式下,等离子体聚合的  $\text{SiO}_x$  薄膜的红外光谱见图 3。改变等离子体脉冲时间( $T_{on}$ ),保持等离子体间隔时间( $T_{off}$ )不变。图中显示薄膜的结构随等离子体脉冲时间的延长变化不大。比较图 2 和图 3,可明显地看出,连续放电制备的薄膜在  $800\text{cm}^{-1}$  波段附近的 Si—O 的吸收要比脉冲条件下的明显强烈,表明在连续等离子体聚合反应中,薄膜结构中氧的含量增加;当脉冲等离子体聚合时,则刚刚相反。

图 3 脉冲放电模式下不同的脉冲间隔对薄膜  
性能影响的比较(气压 20Pa, 平均功率 10W)Fig 3 Influence of pulse width on the performance of  
thin film under pulse discharge mode

随着脉冲宽度的增加, $\text{SiO}_x$  聚合膜的 3 个主要的吸收峰没有很大的变化,但是在较小的脉冲宽度下在  $2956\text{cm}^{-1}$  处出现 CH 的伸缩振动的吸收峰,见图 4。

图 4 脉冲放电模式下不同的脉冲间隔对薄膜  
结构影响的比较(气压 20Pa, 平均功率 10W)Fig 4 Influence of pulse interval on the structure of  
thin film under pulse discharge mode

在不同的脉冲间隔的条件下,从红外谱图分析可知吸收峰并没有较大的变化,只是在强度上有所不同,薄膜的基本的成分基本上没有很大的区别。在  $2350\text{cm}^{-1}$  附近出现的二氧化碳峰,可能是由于试验过程中的误差所致。

### 2.2 接触角以及表面张力测试

实验中采用杨氏方程计算所聚合薄膜的表面能,测试 2 种已知色散分量和极向分量的液体的接触角,然后通过计算等离

子体制备的薄膜表面能。实验结果表明,在连续和脉冲 2 种放电的模式下,在较小的功率以及较低的工作气压,可以制备高疏水性薄膜,薄膜的水接触角可以达到 100 度以上。但随着脉冲间隔的增大,薄膜的水接触角先有所降低,然后又开始升高。而在较大的脉冲宽度下,水接触角随着脉冲宽度的增加,表现出先下降后上升。实验结果为较小的脉冲宽度或者小的脉冲间隔都有利于薄膜的疏水性的提高。经过计算可知,脉冲等离子体放电模式有利于疏水基团的形成,形成的薄膜的表面能较低。气压 10Pa 平均功率 10W 脉冲比为 3:10 的条件下,就可以聚合出  $23.64(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$  的低表面能薄膜。较大功率的条件下虽然制备的薄膜也有好的疏水性,但是薄膜的表面能却不一定小。

### 2.3 AFM 分析

图 5a 在 3:10 的脉冲条件下平均功率 5W,沉积时间 10min,气压 20Pa 的条件下的 AFM;图 5b 是同等条件下但是功率为 10W 的情况下的 AFM 图。

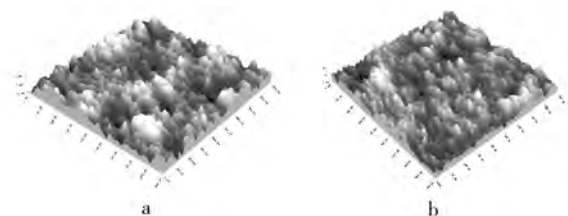


图 5 AFM 图

Fig 5 AFM picture

从两者的 AFM 的图比较可以发现,在较小的功率下粒子的分布的致密程度,没有较大的功率条件准备的薄膜好。大功率条件下粒子在基体上的排列比较规则,而且沉积生长的粒子的大小比较均一。其原因可能是因为功率较高时基体的温度<sup>[5]</sup>较高有利于颗粒的均一生长。但是从两者的 AFM 图发现两者均具有微纳米结构,在这种结构下具有较低的表面能,由于表面结构的均一化 10W 的条件下所沉积的薄膜表面能,较 5W 的条件下有所降低,但二者的表面能均较低。

(上接第 67 页)

### 3 结 语

通过以上的研究,可以得出以下结论:

(1) PEO 辅助助剂体系对含 ONP/OMG 脱墨浆的纸材料浆料是非常有效的。

(2) 对脱墨化学品而言,非离子性的表面活性剂对 PEO/辅助助剂体系的作用效果有一定的影响。通过对脱墨浆的充分洗涤可以消除脱墨过程中产生的水溶性杂质对该助留体系的不利影响。

### 3 结 语

以四甲基二硅氧烷为单体,所聚合薄膜的成分都主要为  $\text{SiO}_x$  薄膜,属于斥水性能良好的低表面能薄膜。等离子体处理后的基材表面的水接触角,较未经等离子体处理前有较大的提高,表明低表面能薄膜被成功合成;基材表面的接触角是薄膜表面能的间接反映。在不同放电条件下,薄膜的结构和组成不同,其表面能也不同。脉冲等离子体放电较连续等离子体,更容易沉积具有低表面能的薄膜,表现在脉冲等离子体制备的薄膜的表面能,普遍低于连续条件下制备的薄膜;不同的放电模式对成膜的结构和成分都具有较大的影响。实验发现,在气压为 20Pa 平均功率为 10W、脉冲宽度为 3ms 时,对 TMDSO 分别设定  $T_{\text{off}}$  为 80ms 和 10ms,都可聚合性能较好的低表面能薄膜,接触角可达到近  $110^\circ$ 。

致谢:本课题得到北京印刷学院大学生研究计划基金资助,在此表示衷心感谢!

### 参考文献:

- [1] ZHANG Jing. The Characterization of Structure-tailored Plasma Films Deposited from the Pulsed RFD Discharge [J]. Thin Solid Films, 2003, 435: 108 - 115.
- [2] FAVIA P. Deposition of Super-hydrophobic Fluorocarbon Coatings in Modulated RF Glow Discharges [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, (169 - 170): 609 - 611.
- [3] 陈强,张跃飞,葛袁静,等. 连续、脉冲等离子体合成低表面能薄膜研究 [J]. 包装工程, 2005, 26 (2): 12 - 13.
- [4] 翁诗甫. 傅立叶红外光谱仪 [M]. 北京:化学工业出版社, 2005: 282 - 284.
- [5] CLARK D T, SHUTTLEWORTH D. Plasma Polymerization. An ESCA Investigation of Polymers Synthesized by Excitation of Inductively Coupled RF Plasma in Perfluorobenzene and Perfluorocyclohexane [J]. J Polym Sci: Polym Chem Ed, 1980: 18: 27 - 46.

(3) 阳离子壳聚糖可以与 PEO 共用,发挥更好的作用效果。

(4) 新型的辅助助剂对 PEO 的助留作用效果的促进作用明显优于传统的酚醛树脂。

(5) 采用 PEO 辅助助剂体系时,单程留着率和单程灰分留着率之间具有明显的线性关系,说明该体系对细小组分的留着没有选择性。

(6) PEO 辅助助剂体系不仅是含脱墨浆的纸材料浆料的优良助留体系,对填料留着和树脂控制也非常有效。