

文章编号: 0253-9721(2012)04-0029-05

氩气压强对涤纶织物表面溅射银膜特性的影响

孟灵灵^{1,2}, 魏取福¹, 黄新民²

(1. 生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122;

2. 盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224051)

摘要 以涤纶纺粘非织造布和平纹布为基底, 高纯银为靶材, 采用射频磁控溅射法制备纳米银薄膜, 研究真空室氩气压强对纳米银膜表面形貌、样品透光性能和导电性能影响。结果表明: 以涤纶纺粘非织造布为基底, 氩气压强为0.3 Pa时, 银膜表面粗糙度和颗粒尺寸最大, 团聚生长最明显, 压强为0.6 Pa时, 银膜导电性能最佳; 以涤纶平纹布为基底, 氩气压强为0.6 Pa时, 银膜表面粗糙度和颗粒尺寸最大, 团聚生长最明显, 压强为0.3 Pa时, 银膜导电性能最佳; 沉积纳米银膜的样品对紫外光有较强的吸收能力, 氩气压强的变化对样品屏蔽紫外线效果不明显。

关键词 射频磁控溅射; 纳米银膜; 涤纶织物; 原子力显微镜; 透光性能; 导电性能

中图分类号: TS 174 文献标志码: A

Effect of argon gas pressure on properties of nano-structured silver films sputtered on surface of polyester fabric

MENG Lingling^{1,2}, WEI Qufu¹, HUANG Xinmin²

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. College of Textile & Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng, Jiangsu 224051, China)

Abstract The nano-structured silver films are prepared by RF magnetron sputtering on the polyethyleneterephthalate (PET) nonwoven fabric and polyester plain fabric. The effect of Ar gas pressure in vacuum on the morphology of the nano-structured silver films, light transmission and the conductivity of samples deposited with silver films is investigated. Results of experiments show that in the case of using PET nonwoven fabric as the substrate, the surface roughness of silver film is biggest, particle size is largest and particle formed on the surface of film is most distinct when the pressure is 0.3 Pa, but when pressure is 0.6 Pa, the conductivity of silver film is optimum. When polyester plain fabric is used as the substrate and the pressure is 0.6 Pa, the surface roughness of silver film is biggest, particle size is largest and particle formed on the surface of film is most distinct, but the conductivity of silver film is best when pressure is 0.3 Pa. The samples deposited with silver films show better UV absorption, and the change of Ar gas pressure has no obvious influence on the UV shielding of the samples.

Key words RF magnetron sputtering; nano-structured silver film; polyester fabric; AFM; light transmission; conductivity

纳米银粒子尺寸小, 有效面积大^[1], 具有表面效应、量子尺寸效应^[2]等特有的性质, 在纺织、化工、光学、医学、电子等行业^[3]应用前景广阔。以纺

织材料为基底的纳米银复合材料是比较理想的功能材料, 可用于开发电磁屏蔽材料、抗静电织物、医用抗菌面料等^[4]各种新型纺织品。

收稿日期: 2011-04-25 修回日期: 2011-11-10

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20090093110004)

作者简介: 孟灵灵(1980—), 女, 博士生。主要研究方向为功能纳米材料。魏取福, 通信作者, E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn。

目前已有学者在非织造布表面沉积纳米金属薄膜,对薄膜表面形貌、厚度与导电性能以及紫外线透过率之间的关系进行了研究^[5-7],但这些研究都是以纺织材料为基底,研究氩气压强对银薄膜特性影响的详细报道还较少见。本文主要采用射频磁控溅射法在涤纶纺粘非织造布和涤纶平纹布表面沉积纳米银薄膜,制备的银膜结构均匀、致密,性能良好,且与基材结合性好。真空室气体压强、溅射功率、沉积时间等溅射工艺参数对银薄膜特性有重要影响^[7]。本文在溅射功率、溅射时间一定的条件下,通过改变真空室氩气压强来制备纳米银薄膜,研究氩气压强对涤纶纺粘非织造布和涤纶平纹布表面沉积的纳米银膜表面形貌以及镀层织物透光性能、导电性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

基材为涤纶纺粘非织造布和涤纶平纹织物。涤纶纺粘非织造布,面密度为 100 g/m^2 ;涤纶平纹织物,经纬密为 $368\text{ 根}/10\text{ cm} \times 246\text{ 根}/10\text{ cm}$,经纬纱线密度为 $16\text{ tex} \times 18\text{ tex}$,试样尺寸为 $10\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 。

为了清除基材表面的杂质,先将其放入丙酮溶液中,然后在超声波清洗器中震动 30 min ,以去除基材表面灰尘以及杂质,最后用蒸馏水漂洗数次,再放入 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干待用。

靶材:99.99%的银金属,直径为 100 mm 。氩气纯度为99.99%。

1.2 实验仪器

SK3200LH 超声波清洗器(上海科导仪器有限公司),超声频率 $40 \sim 59\text{ kHz}$;JZCK-420B型高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司);CSPM4000 扫描探针显微镜(广州本原科技有限公司);TU-4901 紫外可见光光谱仪(北京普析通用仪

器有限公司);SX-4934 四探针测试仪(苏州百神科技有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 银薄膜制备

采用低温射频磁控溅射法在涤纶织物表面沉积纳米银薄膜,实验过程中采用水循环冷却装置控制基材温度,采用靶材在下、基材在上的溅射方式,靶材与织物之间距离为 60 mm ,样品架以 100 r/min 的恒速转动,以保证银颗粒能均匀沉积在基材表面。实验时先将反应室抽真空至 0.5 mPa ,以保证银膜的纯度,然后再通入溅射气体高纯氩(99.999%),进行 5 min 预溅射,以去除银靶表面的杂质,氩气流量设为 20 mL/min 。

1.3.2 涤纶织物表面银膜微观结构表征

沉积纳米银镀层后涤纶织物表面形态变化利用扫描探针显微镜(AFM)表征,工作模式为接触式,扫描频率为 1.0 Hz ,扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ 。

1.3.3 样品透光性能测试

利用TU-4901 紫外可见光光谱仪对银镀层织物的紫外和可见光透射率进行测试。

1.3.4 样品导电性能测试

采用SX-4934 四探针测试仪对银薄膜方块电阻进行测试(温度 $23\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 65%)。因基材表面可能存在不平整,为减少实验误差,在镀层织物表面不同位置进行多次测量,取平均值。

2 实验结果与讨论

2.1 银膜形貌分析

图1、2分别示出涤纶非织造布、涤纶平纹布表面沉积的纳米银膜形貌图。溅射功率为 120 W 、溅射时间为 10 min ,改变真空室氩气压强分别为 0.3 、 0.6 、 0.9 Pa 。

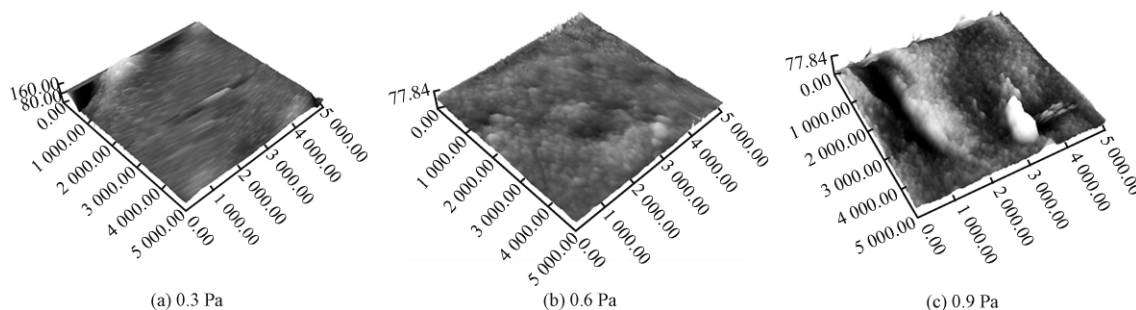


图 1 不同氩气压强下涤纶非织造布表面沉积的纳米银膜 AFM 图像

Fig. 1 AFM images of nano-structured silver films on PET nonwoven fabric substrate under different Ar gas pressures

图1(a)中集聚颗粒表面尺寸较大,颗粒分布松散。利用AFM的处理软件进行分析,银颗粒平均直径为88.7 nm,平均粗糙度达到7.22 nm;氩气压强从0.3 Pa增加到0.6 Pa。图1(b)中薄膜表面颗粒发生团聚,银颗粒较小,平均直径减小到58.2 nm,表面较平坦,平均粗糙度为2.83 nm。这是由于真空室内氩气压强增加,轰击银靶的高能粒子与氩分子以及高能粒子之间碰撞频率都相应增加,使其平均自由程减少,导致溅射出的银粒子动能减少,不易沉

积在基材表面,同时单位时间内溅射出的银粒子减少,使得银颗粒尺寸减小^[8]。图1(c)中薄膜表面较粗糙,平均粗糙度为5.5 nm,凹凸较明显,凹陷处有颗粒生长,凸起处有明显的颗粒团聚,银颗粒平均直径又增加到71.9 nm。说明氩气压强继续增加,高能带电粒子的数量增多,溅射速率随高能带电粒子的数量增多而增加,所以单位时间内溅射出更多的银粒子,粒子之间碰撞成核和团簇的机会增加,导致纳米银膜颗粒尺寸增加^[9-10]。

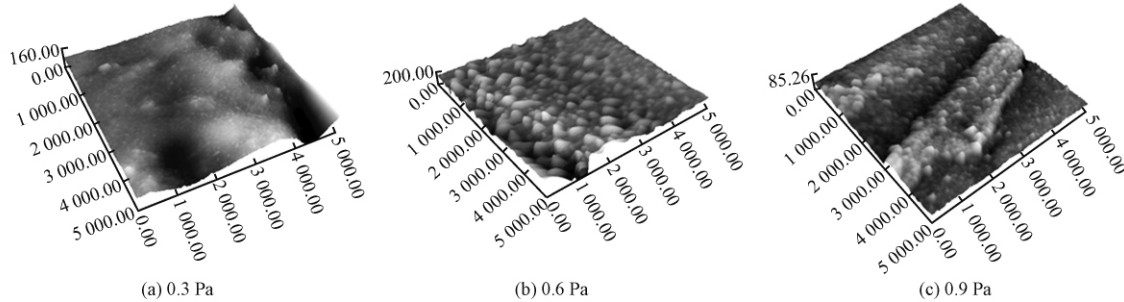


图2 不同氩气压强下涤纶平纹布表面沉积的纳米银膜 AFM 图像

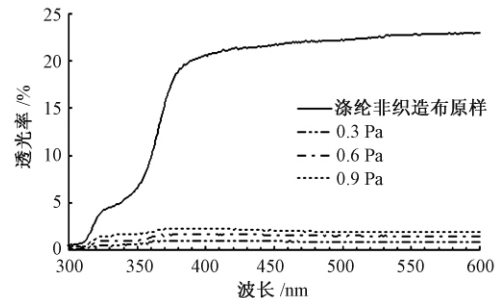
Fig. 2 AFM images of nano-structured silver films on polyester plain fabric substrate under different Ar gas pressures

图2(a)中纳米银颗粒能完全覆盖在纤维表面,薄膜表面较平坦,银颗粒尺寸较小,且分布松散。利用AFM的处理软件进行分析,银颗粒平均直径为56.5 nm。表面粗糙度为15.5 nm,当气体压强为0.6 Pa时(见图2(b))溅射粒子在基材表面部分区域重复积聚,颗粒由于变大,薄膜表面平均粗糙度达到20.5 nm,粒子平均直径增加到92.7 nm。由于氩气压强的增加,单位时间内溅射出更多的银颗粒,粒子之间互相碰撞、团聚的概率增加,导致形成较大尺寸的纳米银颗粒;当氩气压强为0.9 Pa时(见图2(c)),粒子已沉积于基材表面并形成集聚,纳米银颗粒均匀、致密地分布在纤维表面,颗粒直径减少到70.2 nm,表面粗糙度为6.25 nm。由于氩气压强较高时,氩分子与溅射出的银粒子碰撞机会增加,同时对溅射出的银粒子散射增强,导致部分银颗粒不能到达基材表面^[8]。

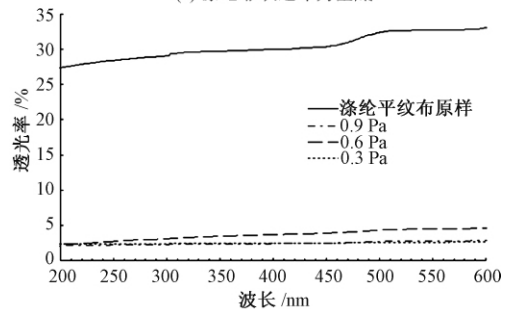
2.2 样品抗紫外线性测试

图3示出不同氩气压强下镀层处理后样品的透光率。利用紫外可见光谱仪对样品透光性进行测试。溅射功率为120 W,溅射时间为10 min,真空室氩气压强分别为0.3、0.6、0.9 Pa。

由图3(a)可看出:在300~400 nm波长范围内,镀膜样品和原样紫外线透过率逐渐增加,镀膜样品对紫外光吸收能力明显优于原样,表现为具有较



(a) 涤纶非织造布为基底



(b) 涤纶平纹布为基底

图3 不同氩气压强下样品紫外线透过率曲线

Fig. 3 UV transmittance spectra of Ag coated samples under different Ar gas pressures. (a) PET nonwoven fabric substrate; (b) PFT plain fabric substrate

强的屏蔽紫外线性能(透射率 $< 5\%$);在可见光区(波长400~600 nm)非织造布原样表现为较好的透射性(透射率 $> 20\%$),镀膜样品中紫外线透过率

则较原样低很多,对紫外光吸收能力明显优于原样。当真空室氩气压强从0.3 Pa升至0.9 Pa时,样品紫外线透过率增加,但透过率曲线形状比较接近。

由图 3(b)可知,在波长为 200 ~ 600 nm时,不同压强下镀膜样品紫外线透过率均较原样低很多,有较强的屏蔽作用。当真空室氩气压强从0.3 Pa升至0.9 Pa时,样品紫外线透过率先增加后减少,压强为0.3 Pa和0.9 Pa时,镀膜样品透过率几乎重合在一起。从图 3 看出,以涤纶非织造布为基底镀膜后的样品对波长较涤纶平纹布敏感,这可能与基底材料本身结构有关。由于涤纶非织造布质地致密,纤维间黏连非常紧密,而涤纶平纹布结构较松散。

2.3 样品导电性能分析

图 4(a) 示出以涤纶纺粘非织造布为基底,氩气压强与纳米银膜方块电阻的关系。可看出,氩气压强在 0.3 ~ 0.6 Pa之间,银膜方块电阻明显降低。这是由于氩气压强较低时,沉积在纤维表面的银膜结构较疏松,这与图 1(a) 结论一致。薄膜中电子难以穿越表面疏松结构,迁移能力变差,使其导电能力也较弱^[4]。氩气压强在 0.6 ~ 0.9 Pa之间,银膜方块电阻又逐渐增加。氩气压强较大时,纳米银颗粒尺寸增大,薄膜表面粗糙度也在增加,这与图 1(c) 结

论一致。因此,薄膜表面的不平整导致其导电性能下降^[11]。

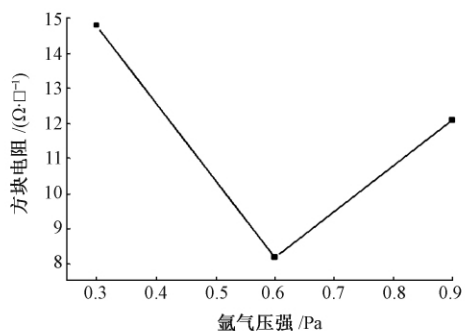
图 4(b) 示出以涤纶平纹布为基底,纳米银膜方块电阻与氩气压强变化的关系。可看出,纳米银薄膜方块电阻随氩气压强增加显著增加。氩气压强在 0.6 ~ 0.9 Pa之间,银膜电阻增加较快,所以纳米银薄膜导电性能就明显减弱^[4]。因为真空室内氩气压强较高时,使得轰击银靶的高能粒子与氩分子之间碰撞机会较频繁,造成高能粒子的平均自由程减少,溅射出的银粒子动能也相应减少,沉积在基材表面的银粒子数较少,导致银膜方块电阻值增加^[12]。

3 结 论

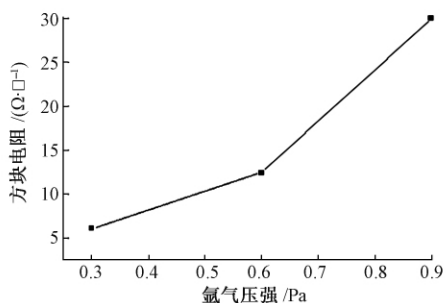
1) 以涤纶非织造布为基底,制备的纳米银颗粒直径随真空室内氩气压强增加先减小后又增大,氩气压强为0.3 Pa时,银膜表面粗糙度和颗粒尺寸最大,团聚生长最明显。银膜方块电阻值随氩气压强增加先明显减小后增大,压强为0.6 Pa时,银膜导电性能最佳。以涤纶平纹布为基底,真空室内氩气压强增加时,纳米银颗粒直径先增加后减小,氩气压强为0.6 Pa时,银膜颗粒尺寸和表面粗糙度最大,团聚生长最明显。银膜电阻值随氩气压强增加而增大,压强为0.3 Pa时,银膜导电性能最佳。

2) 镀膜样品相对原样,表现为较强的屏蔽紫外线效果。随真空室内氩气压强的增加,样品屏蔽紫外线效果不明显。以涤纶非织造布为基底的样品屏蔽紫外线效果增强,但相差不大;以涤纶平纹为基底的样品屏蔽紫外线效果先减弱后增强,相差不大。

FZXB



(a) 涤纶非织造布为基底



(b) 涤纶平纹布为基底

图 4 氩气压强与纳米银膜方块电阻关系

Fig. 4 Relation between Ar gas pressure and sheet resistance of nanoscale silver film. (a) PET nonwoven fabric substrate; (b) PET plain fabric substrate

参考文献:

[1] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 1 - 3.
FAN Donghua. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanostructures [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008: 1 - 3.

[2] ALTMAN M S, CHUNG W F, HE Z Q, et al. Quantum size effect in low energy electron diffraction of thin films [J]. Applied Surface Science, 2001, 15 (169/170): 82 - 87.

[3] 王鸿博. 非织造基纳米银薄膜的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 7 - 9.
WANG Hongbo. Preparation and properties of nanostructured silver films deposited on nonwovens [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007: 7 - 9.

- [4] 孟玲玲,黄新民,魏取福. 涤纶织物表面沉积银膜的特征研究[J]. 上海纺织科技, 2010, 38(10): 20-22.
MENG Lingling, HUANG Xinmin, WEI Qufu. Characters of silver nanofilms deposited on PET woven [J]. Shanghai Textile Science & Technology, 2010, 38(10): 20-22.
- [5] 洪剑寒,王鸿博. 非织造布磁控溅射镀银的导电和抗紫外性能[J]. 印染, 2008(6): 10-11.
HONG Jianhan, WANG Hongbo. Conductivity and UV-resistance of silver-coated nonwoven fabric deposited by magnetron sputtering [J]. Dyeing & Finishing, 2008(6): 10-11.
- [6] 邓炳耀,晏雄,魏取福. 沉积铝纳米结构薄膜非织造布的制备和导电性[J]. 纺织学报, 2006, 27(11): 44-46.
DENG Bingyao, YAN Xiong, WEI Qufu. Preparation and conductivity of the nonwovens deposited with nanostructured aluminum thin films [J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(11): 44-46.
- [7] 洪剑寒,王鸿博,魏取福. 氩气压强对PET基磁控溅射银膜结构及导电性能的影响[J]. 材料导报, 2006(20): 83-85.
HONG Jianhan, WANG Hongbo, WEI Qufu. Effect of Ar's pressure on microstructure and conductivity of nano-structured silver films deposited on PET by magnetron sputtering [J]. Materials Review, 2006(20): 83-85.
- [8] 余凤斌,夏祥华,于子龙. 磁控溅射镍膜及其性能的研究[J]. 绝缘材料, 2008, 41(2): 57-59.
YU Fengbin, XIA Xianghua, YU Zilong. Performance of nickel films deposited on PET by magnetron sputtering [J]. Insulation Material, 2008, 41(2): 57-59.
- [9] 李秀杰. 磁控溅射沉积氧化锌薄膜的原子力显微镜研究[J]. 机械管理开发, 2003(2): 15-16.
LI Xiujie. AFM analysis of ZnO thin films prepared by magnetron sputtering [J]. Management and Development of Mechanism, 2003(2): 15-16.
- [10] RIZZO A, TAGLIENATE M A. Structure and optical properties silver thin films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1): 29-35.
- [11] 洪剑寒,王鸿博,魏取福. 磁控溅射法制备纳米Ag薄膜的AFM分析和导电性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(9): 14-17.
HONG Jianhan, WANG Hongbo, WEI Qufu. AFM analysis and conductivity of nano-structured silver film deposited by magnetron sputtering [J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(9): 14-17.
- [12] 陈文兴,杜莉娟,姚玉元. 磁控溅射法制备电磁屏蔽织物的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(3): 264-268.
CHEN Wenxing, DU Lijuan, YAO Yuyuan. Study on electromagnetic shielding fabric prepared by magnetron sputtering [J]. Vacuum Science and Technology, 2007, 27(3): 264-268.