

纳米结构光电功能纺织材料的研究

魏取福, 徐秋香, 蔡以兵, 汪莹莹

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏, 无锡, 214122)

摘要:采用低温磁控溅射技术在纺织材料表面构建光电功能纳米结构制备功能纺织材料, 并对功能纳米结构的特征和材料的性能进行了分析研究。实验采用金属(铝)、金属氧化物(氧化锌)和铝掺杂的氧化锌来制备光电纳米结构功能纺织材料。原子力显微镜(AFM)和X射线能谱仪(EDS)观察揭示了纤维表面功能纳米结构的形态和化学特征。光电性能实验表明金属(铝)、金属氧化物(氧化锌)和铝掺杂的氧化锌功能化纺织材料的紫外线吸收能力和导电性能发生了显著变化。磁控溅射技术为纺织材料的功能化提供了新的技术手段和途径。

关键词: 纳米, 功能化, 磁控溅射, 原子力显微镜, 光电性能

Preparation and characterization of opto-electrically functional textiles

Qufu Wei

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Southern Yangtze University), Ministry of Education, Wuxi, China 214122)

Abstract : The opto-electrically functional textiles were prepared by magnetron sputter coating and the functional nanostructures and properties were analyzed. The sputter coatings of metal (aluminum), metal oxide (zinc oxide) and doped metal oxide (aluminum doped zinc oxide) were performed in this research. AFM (Atomic Force Microscope) and EDS (X-ray Energy Dispersive System) observations revealed the formation of the functional coatings on the textile substrates. The optical and electrical properties of the textile materials were significantly changed after the sputter coatings by different functional materials. It has been found that sputter coating provides a new approach to the functionalization of textiles.

Key words: nanostructures, functionalization, magnetron sputtering, AFM, opto-electrical properties

1. 前言

纺织材料具有丰富的表面积、独特的网路结构和丰富的孔隙等结构特点和柔软、透气和可折叠等优异性能,使其在农业、工业、国防、文化和体育等领域的应用范围在不断扩大,不仅取代一些其它技术生产的现有产品的市场,同时也大大拓展了新的应用领域[1]。在这些应用领域纤维材料的表面起着特别重要的作用,纤维表面的电学性能、光学性能、润湿性能和生物相容性等在很大程度上直接决定和影响着材料的整体行为和应用效果[2]。由于常规纺织纤维材料的表面惰性,影响了它们的性能和在功能纺织材料中应用,为改善纺织纤维材料的表面性能,特别是纺织材料的光电性能,人们运用了不同的物理或化学方法来处理纺织材料的表面,对纺织材料的表面进行改性,以改善和提高纺织材料的光电性能。化学镀层是常用的纺织材料光电功能化方法,当纺织材料被浸到水系金属溶液中,还原剂和金属离子之间化学反应,在纤维上形成金属涂层,改善纺织材料的光电性能[3]。但是化学镀层在沉积金属氧化物、半导体氧化物和合金方面有很大的限制,且会产生加工水污染。而利用磁控溅射技术可以在低温条件下,在纺织纤维表面沉积功能性纳米结构镀层[4],实现纺织材料的功能化,功能元素则由金属、合金、氧化物、半导体或陶瓷化合物组成[5],而且磁控溅射镀

层与基材结合强度高,可实现复杂化学成分组合和多层功能结构[6]。

本项目主要研究采用低温磁控溅射技术在纺织材料表面构建光电功能纳米结构制备功能纺织材料,并对功能纳米结构的特征和材料的性能进行了分析研究。课题的实验采用金属(铝)、金属氧化物(氧化锌)和铝掺杂的氧化锌来制备光电纳米结构功能纺织材料,并对功能化纺织材料的导电和透光性能进行分析。

2. 实验

2.1 材料

基材:丙纶纺粘非织造布,规格为 50 g/m^2 。将非织造布裁剪成 $8\text{ cm}\times 6\text{ cm}$ 试样,放在丙酮溶液中净洗 5 min ,除去织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质后,放入温度调节为 40°C 的烘箱中烘干。

2.2 功能化加工

采用JZCK-420B高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),配有射频电源和直流电源。其JZ-RF600A射频源,频率 13.56 MHz 。靶材:纯度为 99.99% 的铝(Al)、氧化锌(ZnO)和铝掺杂的氧化锌(AZO)靶($\phi 50\text{ mm}\times 3.5\text{ mm}$)。磁控溅射采用的基本工艺参数:靶材与基材距离 170 mm ,反应室抽至本底压强 $5\times 10^{-4}\text{ Pa}$,工作气体为高纯氩气(99.999%),样品架旋转的恒定转速为 100 rpm 。溅射功率和压强分别为 100 W 和 0.5 Pa ,镀层厚度为 100 nm 。

AFM和EDS分析

AFM为CSFM4000(中科院广州本原纳米仪器有限公司)。采用的探针型号为CSC11,探针悬臂弹性系数是 1.0 N/m ,探针针尖的曲率半径小于 10 nm 。扫描频率 1.5 Hz ,在大气室温下对样品进行扫描,通过图象后处理软件对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。

元素分析运用飞利浦环境扫描电子显微镜XL-30的X射线谱仪(EDS),EDS测试的加速电压为 20 kV ,计数时间为 100 s 。

2.4 光电性能的测试

织物的透光性能采用北京普析通用仪器公司UV-1901型双光束紫外可见分光光度计来检测,测试范围为 $250\text{ nm}\sim 600\text{ nm}$ 。样品的导电性能测试采用苏州百神科技的SX1934型数字式四探针测试仪。

3. 结果与分析

3.1 表面形貌分析

图1分别显示了丙纶纺粘非织造布原样和功能化加工后纤维表面的原子力显微镜图像。对比原子力显微镜图像,可明显地看到:未镀膜的丙纶纺粘非织造布纤维表面光滑洁净,无颗粒状物质存在(图1a);而在镀Al、ZnO和AZO 100 nm 后其纤维表面有明显的颗粒物质存在,颗粒大小不一、分布较为均匀(图1b-1d)。原子力显微镜图像也显示了Al、ZnO和AZO功能纳米结构的差异,通过原子力显微镜的图像处理软件分析,金属Al在沉积 100 nm 功能膜后,在纤维表面形成的纳米颗粒平均尺寸为 12.5 nm 。金属ZnO在沉积 100 nm 功能膜后,纤维表面颗粒平均尺寸为 18.9 nm ,颗粒尺寸明显大于金属Al的颗粒。而AZO在沉积 100 nm 功能膜后,在纤维表面颗粒平均尺寸为 24.3 nm ,颗粒尺寸明显大于金属Al和ZnO的颗粒。纤维表面功能镀层纳米结构尺寸的变化与沉积物质的结构有关。我们前期的研究还发现,随着溅射时间的增加,沉积的厚度增加,在纤维表面沉积的靶原子不断增多,颗粒密度的增加,纤维表面沉积的薄膜变得致密,且均匀性也得到提高[7]。

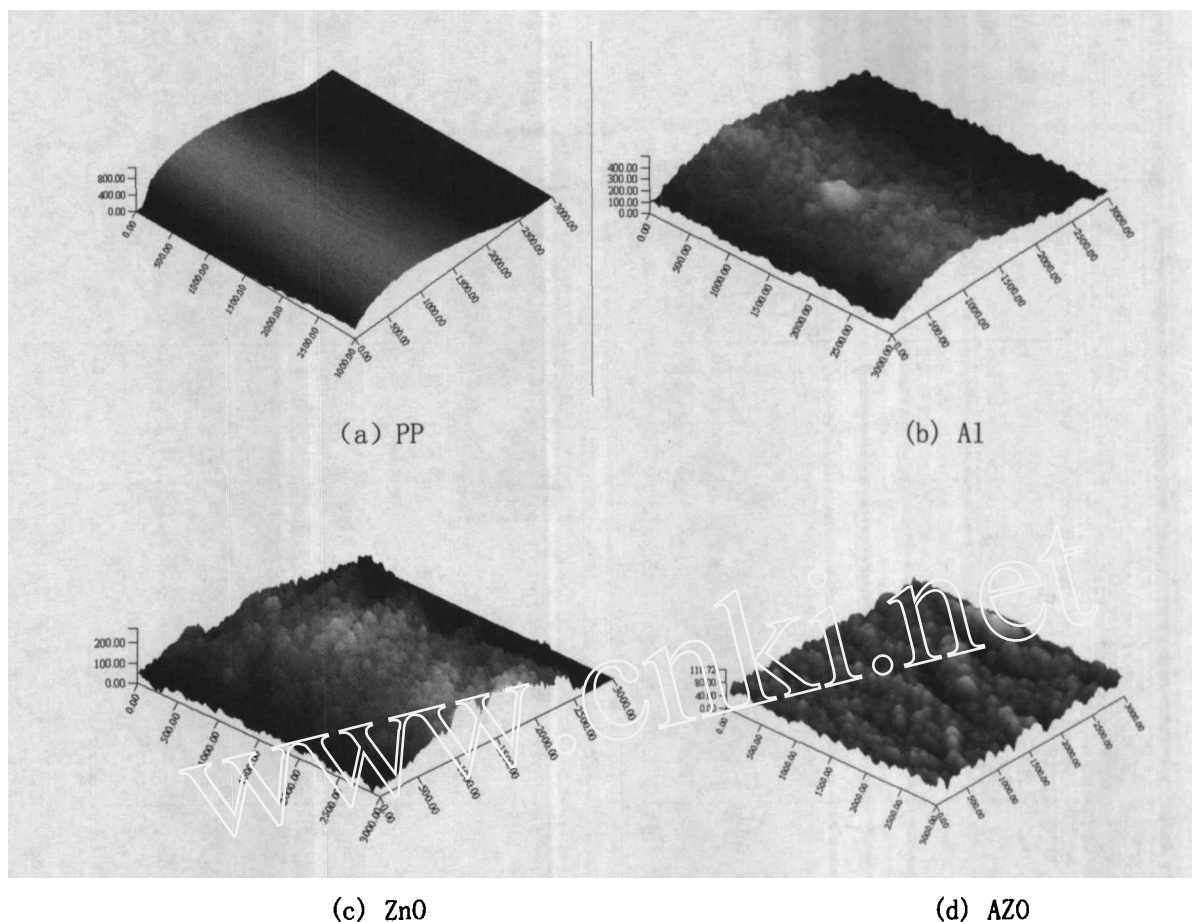


图 1 纤维表面的原子力显微镜图

3.2 EDS 分析

图 2a 中清晰地显示出原样表面主要含有 C 元素，但是 EDS 图中都未能显示出 H 元素的存在。这是因为用 EDS 进行元素分析虽然灵敏度高，但定量精度差，对于原子序数较小的元素就无法分析，所以所有元素中原子序数最小的 H 元素没能被分析出来。而相应的，图 2b-2d 中则除了有 C 元素外，还分别检测到 Al、O、Zn 元素。这是由于溅射实验后，Al、ZnO 和 AZO 靶材上的颗粒分别被成功溅射到基材表面所致。不难发现，经处理的织物表面碳原子的含量明显减小，这进一步证明了溅射后织物表面确实沉积有 Al、ZnO 和 AZO 功能纳米结构。

3.3 透光性能

图 3 清晰地显示了不同样品在 250nm-600nm 波长范围内的透射性能，在波长 250-400nm 内，紫外线的透过率随波长的增加而增大，紫外线在原样上的透过率上升幅度很大，从 10% 左右上升到了 27% 左右，而在表面沉积有薄膜的样品上的透过率却都低于 20%。沉积有金属 Al 的材料在波长 250-600nm 内透射率低于 5%，具有非常强的遮光性能。ZnO 和 AZO 功能化织物在 250-350nm 范围内具有良好的紫外吸收性能，而且 ZnO 的紫外吸收性能明显优于 AZO 材料。

在 400-600nm 的可见光波长范围内，沉积有金属 Al 的材料透射率非常低，表现微弱透光特征。而沉积有 ZnO 和 AZO 织物在 400-600nm 的可见光波长范围内的透射率与原样差异不大，非常接近，显示了良好的 ZnO 和 AZO 镀层良好的透光性能。

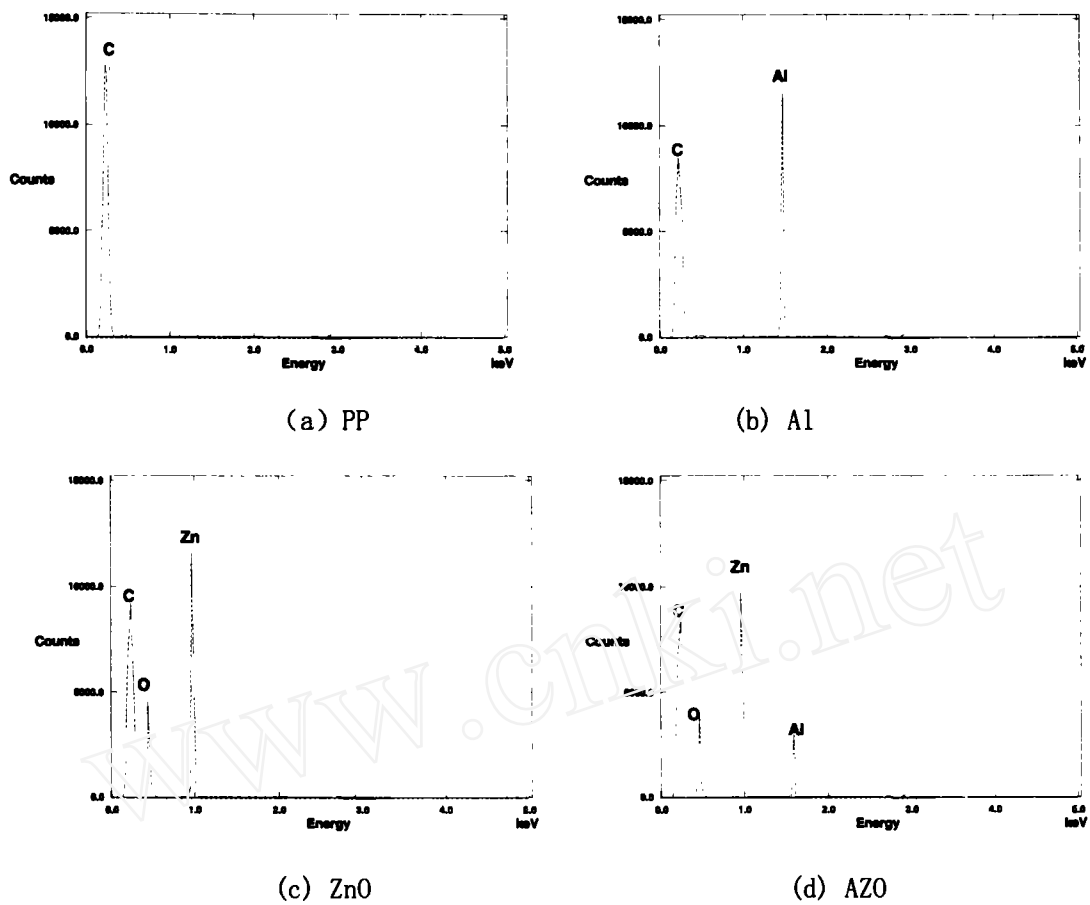


图 2 不同溅射功率下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

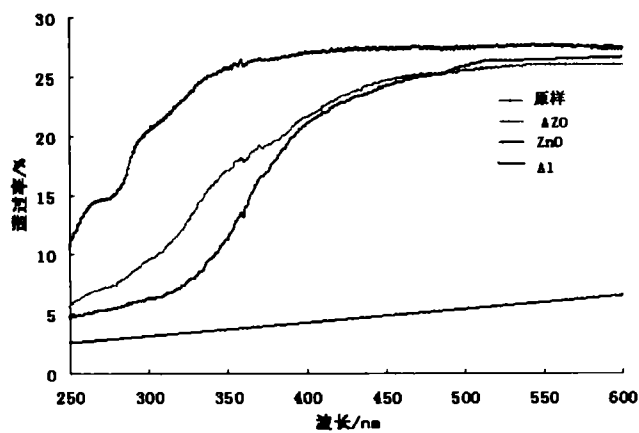


图 3 透光性能测试结果

3.4 导电性能

由四探针测试仪测试的非织造布原样的电阻率为超过 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 表现为电绝缘特征，而金属 Al 镀层非织造布的电阻率仅为 $2.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ，具有良好的导电性能。ZnO 镀层非织造布的电阻率约为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 左右，AZO 镀层非织造布的电阻率约为 $1.8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ，均表现半导体的特征。

4. 结论

经过功能化镀层处理后的丙纶非织造布,即具有光导功能特征,同时又保持了聚合物纤维固有的特点。对光导纳米结构功能纺织材料的研究,对于开发新型功能纺织材料,扩大纺织材料的应用领域,推动纺织技术的发展都具有重要意义。

参考文献

1. L. Banchi, New trends in technical textiles, *Rivista Della Technologie*, 3:62-69, 2001.
2. D.G. Castner, B.D. Ratner, Biomedical surface science: Foundations to frontiers, *Surface Science*, 500(1-3):28-60, 2002.
3. N. J. Pinto, A. N.R. Silva, E. Fachini, P. Carrion, R. Furlan, Electroless deposition of thin metallic film on polymer fibers prepared via electrospinning, *Polymer Print*, 44(2): 138-139, 2003.
4. Q.F. Wei, X.Q. Wang, W.D. Gao, AFM and ESEM Characterisation of Functionally Nanostructured Fibres, *Applied Surface Science*, 236:456 - 460, 2004.
5. 赵锡钦, 溅射镀膜技术的应用, *电子机械工程*, 79(3):58-61, 1999.
6. 贾嘉, 溅射法制备纳米薄膜材料及进展, *半导体技术*, 29(7): 70-73, 2004.
7. 汪莹莹, 魏取福, 李琪, 王静, 涤纶非织造布表面沉积 ITO 纳米薄膜的微观结构分析, *材料导报*, 21(VIII):72-74, 2007.

作者简介

魏取福,英国 Heriot-Watt 大学博士,江南大学纺织服装学院教授,博士生导师,入选教育部“新世纪优秀人才计划”。主要从事纳米纤维功能材料、纺织材料功能化技术和智能服装材料的研究。主持和承担的国家和省部级科研项目十多项,发表三大检索论文 50 多篇,其中 SCI 收录论文 30 多篇。(电子邮箱: qfwei@jiangnan.edu.cn)