

丝织物基溅射纳米银薄膜的界面性能研究*

高秋瑾,王鸿博,高卫东,张倩,刘华

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 采用 RF 磁控溅射技术,通过改变溅射时间的方式在丝织物基材上沉积纳米银薄膜。采用 SEM 和 AFM 对丝纤维表面银薄膜进行表征。采用剥离试验讨论薄膜与丝织物基材间的界面结合。结果表明,随溅射时间的延长,丝纤维表面纳米银逐渐增加,纳米银粒径呈增大趋势,薄膜逐渐向连续结构过渡。在实验范围内,溅射时间延长,薄膜与基材间的结合牢度得到提高。

关键词 溅射薄膜 丝织物 表面形貌 界面性能

中图分类号: TS

文献标识码: A

Interface Properties Research of Sputtered Nano-silver Thin-film on Silk Fabrics

GAO Qiujin, WANG Hongbo, GAO Weidong, ZHANG Qian, LIU Hua

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco Textiles of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The nano-silver films are deposited on the surface of silk fabrics by controlling the sputtering time using RF magnetron sputtering technology. The nano-silver films on the silk fiber surface are characterized by SEM and AFM. The interfacial bonding between silk substrate and sputter coated copper is discussed by peel-off test in this study. The results show that the nano-silver on fibers surface gradually increases as the sputtering time prolongs, and the sizes of silver particles increase. The nano-silver films gradually transit to a continuous structure. The interfacial bonding between silk substrate and nano-silver films also improves as the sputtering time prolongs in this experiment.

Key words sputtered thin films, silk fabrics, surface morphology, interface properties

在纺织材料上沉积纳米银薄膜以实现纺织材料表面功能化,可用于开发抗静电材料、导电材料、电磁屏蔽材料、抗菌材料、纤维传感器^[1-5]、抗紫外材料、包装材料等^[6,7]。镀层和基底之间的粘合在溅射镀膜材料的各种应用上占据着非常重要的地位,因为膜基之间的结合强度是评价膜层质量的关键指标,也是保证薄膜满足力学、物理和化学等使用性能的基本前提^[8]。附着力与纳米结构材料(银)和基底材料的表面形貌及物理性质有密切联系。但是,附着力并不是唯一决定于纳米结构材料和基底材料物质原子间的力,纳米结构功能材料的制备工艺条件不同,其附着力将发生变化。为此,国内外研究人员进行了大量的研究工作,对其他金属类和非金属类薄膜的界面研究工作较多。周志华等讨论了在钢片上制备不锈钢薄膜,直流磁控溅射工艺对薄膜结合性能的影响^[9];顾剑锋等采用划痕法测定了离子束增强沉积 TiN 薄膜的界面结合力^[10];鲍祖本分析了三层共挤流延 MCP 薄膜生产工艺对真空蒸镀后铝层附着牢度的影响^[11];黄晓辉等在铝箔表面采用直流反应磁控溅射方法进行沉积不锈钢薄膜,对试样表面形貌和耐磨性进行了研究^[12]。而对于以纺织材料为基材,研究金属膜/纤维基附着力的不多,邓炳耀等研究了超声波处理对涤纶纺粘非织造基掺铝氧化锌薄膜界面性能的影响^[13];魏取福等研究了预处理和加热对 PP 纤维基

Cu 薄膜界面结合的影响^[14]。

本实验利用射频(RF)磁控溅射技术在丝织物基上溅射 Ag 薄膜,研究溅射时间对 Ag 薄膜结合性能的影响;借助 SEM 和 AFM 观察丝纤维表面薄膜形态和颗粒形貌;采用剥离试验讨论丝织物基底与 Ag 薄膜间的界面性能。

1 实验

1.1 材料

织物规格:桑蚕丝,平纹组织,经纬密为 514×418 根/10cm。

将丝织物基材放在丙酮溶液中,用超声波洗涤剂洗涤 30min,以去除织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后将其用去离子水反复冲洗后放入 50℃ 的烘箱中烘干,裁成 9cm×6.5cm 试样待用。

1.2 仪器

HD-1A 型冷等离子体改性设备(常州新区世泰等离子体技术开发有限公司);电容耦合外电极型,电源频率 13.56 MHz;JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),射频源频率 13.56MHz,最大功率 300W;日立 S-3000N 扫描电镜(日本 HITACHI 公司);CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司),仪器水平分辨率 0.1nm,垂

* 江苏省丝绸工程重点实验室资助项目(KJS0819)

高秋瑾:女,1986年生,硕士研究生,研究方向为功能纺织材料 王鸿博:男,1963年生,教授,博士 E-mail:wxwanghb@163.com

直分辨率 0.01nm; BZ2.5/TNIS 型 Zwick(德国)万能材料试验机。

1.3 样品制备

1.3.1 氧等离子体预处理

采用 HD-1A 型等冷离子体改性设备处理丝织物原样。将烘干的丝织物基材悬挂于等离子体处理室内,开启真空抽气阀,待真空度达到 10Pa 以下后通入氧气。预处理条件为:真空度 40Pa,功率 30W,时间 3min。

1.3.2 纳米银薄膜沉积

采用 JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备沉积纳米薄膜。电源采用射频电源,靶材为高纯金属 Ag(纯度 99.99%,直径 50mm),基底材料选用丝织物。为控制沉积时基材的温度,避免由于高温而发生的基材变形和纳米银颗粒的扩散运动^[15],采用水冷装置冷却基片。为避免杂质落到基材表面,采用基材在上,靶材在下的结构,即采用由下向上的溅射方式。溅射过程中,采用纯度为 99.99%的氩气为工作气体,靶材与基材距离为 170mm,本底真空度为 5×10^{-4} Pa。实验过程中,样品架以约 54r/min 的转速旋转。溅射时,保持气体流量、溅射功率、溅射压强不变,通过改变溅射时间制备一系列具有不同厚度的样品。溅射工艺条件如表 1 所示。

表 1 溅射工艺参数

Table 1 Sputtering process parameters

样品号	溅射功率 W	溅射压强 Pa	流量 mL/min	溅射时间 s
1	80	0.5	20	60
2	80	0.5	20	90
3	80	0.5	20	120

1.4 SEM 观察

采用日立 S-3000N 扫描电镜观察溅射前后纤维表面形貌,工作电压 1.5kV,放大倍数为 5000 倍。

1.5 AFM 分析

采用 CSPM4000 型原子力显微镜对样品表面进行扫描,观察丝织物表面纳米结构银薄膜形态及界面结构,选择接触式的工作模式,扫描范围为 3000×3000 ,扫描频率为 1.2Hz。

1.6 剥离试验

采用 BZ2.5/TNIS 型 Zwick(德国)万能材料试验机测试薄膜与基材间的界面结合牢度。本实验的测试速度是 200mm/min,原始标距为 10mm,胶带为 3M600 专用测试胶带。将试样裁成 $7\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 待用。将样品与等尺寸的胶带粘连在一起,置于干净平整的工作台上,并加压 400g 砝码,使其均匀受力 60min,再将砝码取下,闲置样品 12h,以确保样品与胶带紧密相联。以上试验均在恒温恒湿条件下进行($(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, $(65\% \pm 2\%)$),每组实验测试 10 次,然后求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面观察

图 1 为丝织物纤维原样的表面形态。由图 1 可以很清

楚地看到丝织物的纤维原样表面十分光滑,纤维表面少量的颗粒状物质是吸附在纤维表面的灰尘。

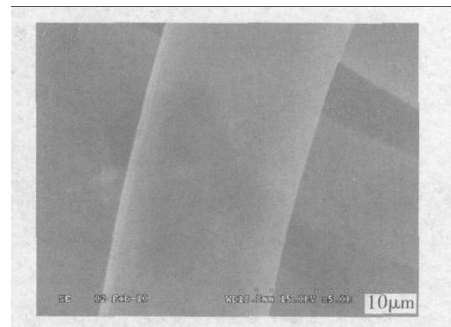


图 1 丝纤维原样表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of silk fiber

图 2 为不同溅射时间下丝纤维银膜的表面形貌。从图 2 中可以看出,丝纤维表面出现微小凹坑和纵向条纹,这是由于等离子处理的刻蚀作用使表面产生的不平滑。当溅射时间为 60s 时(见图 2(a)),可以很清楚地看到纤维表面有少量的纳米银颗粒,并且分布较散。当溅射时间为 90s 时(见图 2(b)),纤维表面的纳米银颗粒随溅射时间的延长而增加,但颗粒与颗粒之间存在较大间隙,还未形成连续的薄膜。当溅射时间为 120s 时(见图 2(c)),纤维表面的纳米银颗粒继续增加,颗粒间隙逐渐减小,薄膜厚度也随之增加,表面逐渐向连续结构过渡。

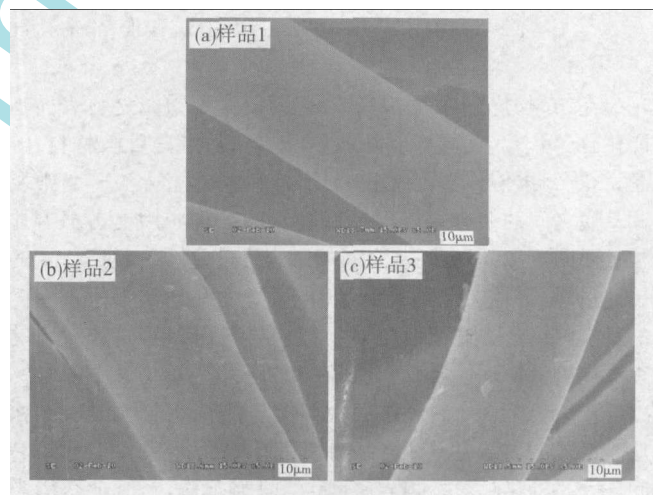


图 2 丝纤维银膜表面形态

Fig. 2 Surface morphology of Ag coated silk fibers

2.2 AFM 分析

图 3 为未镀层丝织物的 AFM 图像,可以很清楚地看到未经溅射的丝织物的纤维表面十分光滑,并有少量颗粒状灰尘。

图 4 为不同溅射时间下丝织物基纳米银薄膜的 AFM 图。从图 4 中可以看出,银薄膜由颗粒状粒子组成,粒子的均匀性较好,在扫描范围内仅有少量尺寸较小的粒子团聚,如图 4(a)所示。随着溅射时间的延长,纳米银颗粒结构明显,有少量纳米银粒子发生团聚而形成了较大颗粒,颗粒间隙较大,如图 4(b)所示。当溅射时间继续延长时,薄膜继续生长,薄膜的致密性、均匀性也越来越好,如图 4(c)所示。

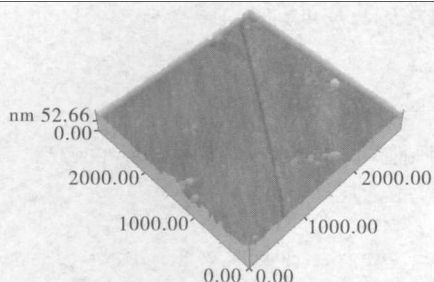


图3 丝织物原样
Fig.3 Silk fabrics

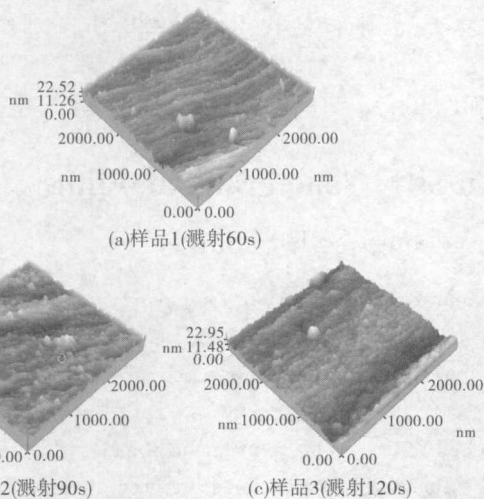


图4 丝织物上纳米银薄膜的 AFM 图

Fig.4 AFM images of silk fabrics covered with silver films

利用 AFM 附带的软件进行颗粒尺度分析,结果见表 2。从表 2 中可以看出,随着溅射时间的延长,纳米银粒子的平均粒径也逐渐增大。

表 2 纳米银颗粒粒径

Table 2 Grain sizes of nano-silver particles

样品号	平均粒径/nm
1	33.43
2	40.14
3	42.21

2.3 剥离试验

对不同溅射时间下的 Ag 薄膜进行了剥离试验测试,结果见图 5。从图 5 中可看出,在此实验范围内,随溅射时间的延长,薄膜厚度增加,Ag 薄膜与基材间的剥离力也呈现出增大趋势,说明随着薄膜厚度的增加,薄膜与基材间的结合力也逐步提高。

结合 SEM 和 AFM 图片及剥离试验测试结果分析可知,随溅射时间的延长,纤维表面的纳米银颗粒也逐渐增加,颗粒间隙减小,表面逐渐形成连续结构。随薄膜的生长,膜层的厚度增加,薄膜的致密性、均匀性也越来越好,膜层与基体的接触面积也增大,并且薄膜厚度增加,致使界面的粘附能越大^[16],从而增加了薄膜与基体间的附着力。但过厚的膜层

容易产生内应力^[17],影响结合力。

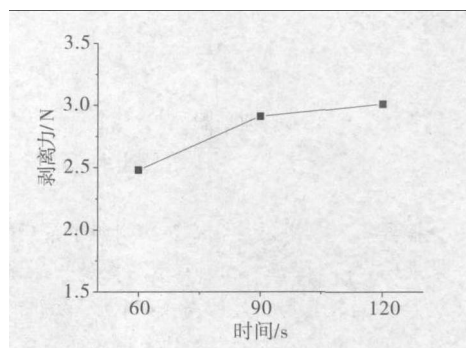


图5 溅射时间与薄膜结合牢固度之间的关系

Fig.5 The relationship between sputtering time and films with fastness

3 结论

采用射频磁控溅射在丝织物表面沉积纳米银薄膜后,扫描电镜观察纤维表面形貌发现,随溅射时间的延长,纤维表面的纳米银逐渐增加,并逐步形成连续的薄膜。利用 AFM 图像分析发现,纳米银颗粒结构明显,颗粒间存在间隙,随溅射时间的延长,薄膜继续生长,颗粒间隙减小,薄膜的致密性、均匀性随之提高。剥离试验表明,在本实验范围内,溅射时间的延长和薄膜厚度的增加均可提高薄膜与基材间的附着性。

参考文献

- Banchi L. New trends in technical textiles [J]. Rivista Della Techn,2001(3):62
- Dowling D P, Betts A J, Pope C, et al. Anti-bacterial silver coating exhibiting enhanced activity through the addition of platinum [J]. Surf Coat Techn,2003,163-164:637
- Hum A P J. Fabric area network—A new wireless communications infrastructure to enable ubiquitous networking and sensing on intelligent clothing [J]. Comput Networks, 2001,35:391
- 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(11):83
- 洪剑寒,王鸿博,魏取福,等. 磁控溅射制备纳米 Ag 膜的 AFM 分析和导电性能[J]. 纺织学报,2006,27(9):14
- 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
- 陈萌,罗世永,许文才. 纳米银制备及其在抗菌包装和印刷中的应用[J]. 包装工程,2009,30(5):90
- Kurt H Stem. Metallurgical and ceramic protective coating [M]. London: Chaopman & Hall,1996:306
- 周志华,傅明喜,黄兴民,等. 磁控溅射工艺参数对不锈钢薄膜结合性能的影响[J]. 材料保护,2004,11(7):27
- 顾剑锋,周平南,杨晓豫. 离子束增强沉积 TiN 薄膜界面结合强度的研究[J]. 金属热处理学报,1997(6):30

(下转第 79 页)

减少,而 sp^2 团簇含量增加且 sp^2 键以环状的形式变得更有序,由此会导致薄膜的硬度降低,同时薄膜的内应力也会相应地减小。

3 结论

可见光拉曼光谱分析结果表明,采用 FCVA 方法制备的厚度分别为 50nm、30nm、10nm、5nm、2nm 的超薄类金刚石(DLC)薄膜,随着薄膜厚度的减小,经过高斯分解之后的 G 峰面积与 D 峰面积之比 A_g/A_d 减小,D 峰与 G 峰强度之比 I_d/I_g 不断增大,G 峰位置向低波数方向移动。从紫外拉曼光谱分析结果看出,薄膜厚度减薄,T 峰与 G 峰强度之比 I_t/I_g 减小,T 峰位置向高波数方向移动。结合两种不同波长的拉曼光谱进行分析,G 峰偏移量随薄膜厚度减小呈下降趋势;随着薄膜厚度的减小,FCVA 方法制备的类金刚石薄膜中的 sp^3 键含量减少, sp^2 团簇增加,尺寸增大且 sp^2 键以环状的形式变得更有序。电子能量损失谱(EELS)的结果也证实薄膜厚度的减小会引起薄膜中 sp^3 键含量的减少。硬度和内应力测试结果表明:当薄膜的厚度由 50nm 减小为 30nm 时,薄膜的硬度由 53.85GPa 减小为 39.64GPa,内应力由 4.63GPa 减小为 3.47GPa。实验结果还表明:在硬盘磁头行业中,可以利用拉曼光谱分析超薄 DLC 薄膜的成分和结构,进而预测超薄 DLC 薄膜的硬度和内应力等力学性能。

参考文献

- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Mater Sci Eng: Rep,2002,37(4-6):129
- Yen B K, White R L, Dai Q, et al. Interpretation of Raman spectra of diamond-like carbon[J]. J Vac Sci Techn A, Vac Surf Films,2003,21(6):1895
- Beghi M G, Ferrari A C, Teo K B K, et al. Bonding and mechanical properties of ultra-thin diamond-like carbon films [J]. Appl Phys Lett,2002,81(20):3804
- Santos L V, Trava-Airoldi V J. Diamond-like carbon and molybdenum disulfide nanotribology studies using atomic force measurements [J]. Diamond Relat Mater,2001,10:1049
- Cheng Y H, Tay B K, Lau S P, et al. Influence of nitrogen ion energy on the Raman spectroscopy of carbon nitride films [J]. Diamond Relat Mater,2001,10:2137
- Gradowski M V, Ferrari A C. Resonant Raman characterisation of ultra-thin nano-protective carbon layers for magnetic storage devices[J]. Surf Coat Techn,2003,174-175:246
- Gilkes K W R, Sands H S, Robertson J. Direct quantitative detect of the sp^3 bonding in DLC films using ultra-violet and visible Raman spectroscopy[J]. Appl Phys Lett,1997,70(15):1980
- Ferrari A C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond Relat Mater,2002,11:1053
- Chen L Y, Hong C N. Effects of SiO_2 -incorporation hydrocarbons on the tribological properties of DLC films [J]. Diamond Relat Mater,2001,10:1058
- Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Phys Rev B,2000,61(20):14095
- Ferrari A C. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon[J]. Phys Rev B,2001,64(7):0754141
- Yuan J, Brown L M. Investigation of atomic structure of diamond-like amorphous carbon by electron energy loss spectroscopy[J]. Micron,2000,31(5):515
- Liu Fanxin, Yao Kailun, Liu Zuli. Substrate tilting effect on structure of tetrahedral amorphous carbon films by Raman spectroscopy[J]. Surf Coat Techn,2007,201(16-17):7235
- 鲍祖本. MCP 薄膜生产工艺对镀铝后铝层附着牢度的影响分析[J]. 真空,2008(3):64
- 黄晓辉,左秀荣,王奇伟,等. 铝表面磁控溅射沉积不锈钢薄膜及其性能[J]. 特种铸造及有色合金,2009,29(8):770
- 邓炳耀,刘江峰,魏取福,等. 纤维基纳结构材料的界面性能[J]. 高分子材料科学与工程,2008,24(11):79
- Wei Qufu, Xu Qiuxiang, Cai Yibing, et al. Evaluation of the interfacial bonding between fibrous substrate and sputter coated copper [J]. Surf Coat Techn,2008,202:4673
- 胡作启,李佐宜,缪向水,等. 磁控溅射薄膜的厚度均匀性理论研究[J]. 华中理工大学学报,1996,24(1):89
- 徐小玉. 射频磁控溅射法制备 NiZnCo 铁氧体磁性薄膜的微观组织与性能研究[D]. 镇江:江苏大学,2005:6
- 毛一帆,董树荣. 塑料表面溅射电磁屏蔽膜的研究[J]. 真空,2009,46(4):24

(上接第 65 页)