

文章编号: 0253-9721(2009)02-0029-05

磁控溅射 PET 非织造基银膜的微结构及性能

王鸿博, 高卫东, 何艳丽, 李 静, 顾璐英

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘要 为研究 PET 非织造基银膜的结构及性能,在室温条件下,用磁控溅射法在 PET 非织造布基材上制备了 25、50、75、100 nm 4 种不同厚度的 Ag 薄膜,用 X 射线衍射对薄膜微结构测试分析得知:制备的 Ag 薄膜均呈多晶态,晶体结构均呈面心立方;随着膜厚的增加,薄膜的平均晶粒尺寸逐渐增大。薄膜的光谱和导电性能测试表明:PET 基银膜存在临界膜厚,在临界膜厚范围内,随着膜厚的增加,薄膜的反射率急剧增强,透射率快速下降,但达临界膜厚后,反射率和透射率随膜厚的变化趋于平缓;随着膜厚的增加,薄膜的导电性能明显提高。

关键词 磁控溅射; PET 非织造布; 银薄膜; 微结构; 导电性能

中图分类号: TS 174

文献标志码: A

Microstructure and properties of Ag coated PET non wovens prepared by magnetron sputtering

WANG Hongbo, GAO Weidong, HE Yanli, LI Jing, GU Luying

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

Abstract A series of silver coated PET nonwovens was prepared by magnetron sputtering at room-temperature, the corresponding thickness of silver film were 25, 50, 75 and 100 nm, respectively. X-ray diffraction measurements were carried out to examine the morphology of the silver films, it was found that the silver films form polycrystalline, crystal structure forms face-centered cubic; the mean size of Ag particles enlarges with increasing of film thickness; the spectrum and electric properties were also measured, the results indicated that there exists critical value of silver films thickness. Below the critical thickness, the reflectivity increases sharply while transmission rate decreases with the increasing of film thickness; but the change of reflectivity and transmission rate tend to a stable value when the film thickness reached at the critical value. The four-point probe test shows that the conductivity increases evidently with film thickness increasing via measurement of conductivity.

Key words magnetron sputtering; PET nonwoven; silver film; microstructure; conductivity

纳米结构银由于其特有的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应而拥有普通金属银所无法比拟的光学、导电、电磁屏蔽及抗菌效果^[1]。目前,在纺织材料领域制备纳米结构银复合材料的主要方法有纤维改性法、表面涂层法、浸渍法,但均存在不足。利用磁控溅射技术在纺织材料表面沉积功能性薄膜,具有薄膜与基片结合好,薄膜纯度高,致密性好,成膜均匀性好,溅射工艺可重复性好等特

点,在国外已成功用于纤维太阳能电池、纺织电磁波屏蔽、纤维传感器、抗菌纺织面料和医用敷料^[2-6]等的加工。在国内,尽管利用磁控溅射技术开展功能材料的研究已有相关报道^[7-9],但主要集中在制备工艺对功能性的影响方面。

本文将重点研究 PET 基纳米银薄膜的形貌、微结构及光电性能,为开发纤维基光电材料作初步研究。

收稿日期: 2008 - 03 - 05

修回日期: 2008 - 09 - 11

基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20060295005)

作者简介: 王鸿博(1963—),男,教授,博士。主要研究方向为功能纺织材料。E-mail: wxwanghb@163.com。

1 实验

1.1 基材预处理

为提高银膜在基材表面的附着性能,先将 300 mL 蒸馏水倒入 1 000 mL 烧杯中,再倒入 300 mL 丙酮,放入基材,为防止丙酮挥发,立即用保鲜膜将烧杯口封严;放入超声波清洗器,打开电源,振动清洗 30 min;结束后取出织物,用蒸馏水清洗直到无刺激性气味;放入烘箱在 50 ℃ 下烘干,取出备用。

1.2 纳米银薄膜制备

磁控溅射镀膜法是利用高频电场使氩气发生电离,产生的正离子高速轰击靶材,在磁场的控制下使靶材上的银原子溅射出来,在 PET 纺粘非织造布基材表面沉积 Ag 薄膜。JZCK-420B 磁控溅射仪以高纯金属 Ag (99.99%) 为靶材,靶与衬底间距为 60 mm。为使银粒子均匀附着在基材上,减少因银原子入射方向带来的自身阴影效应,样品架以 20 r/min 的转速旋转。为减少气体杂质对材料的污染,先将反应室抽至本底真空 50 mPa,然后充入高纯氩气 (99.999%) 为反应气体。实验条件:功率 120 W、溅射气压 3 Pa;工作气体选择氩气,气流速度 20 mL/min;溅射电压 600 V、电流 0.35 A,溅射基体的温度为室温。薄膜厚度用 (FTM-V) 膜厚监控仪控制。

1.3 样品性能测试

利用日本岛津 UV-2550 分光光度计,对不同厚度的纳米 Ag 膜通过波长为 190~900 nm 范围的垂直入射光测量薄膜反射率和透射率。采用 CSPM4000 原子力显微镜,观察磁控溅射前后 PET 非织造布表面纳米银薄膜形态及粒径变化。扫描范围为 2 500 nm × 2 500 nm,扫描频率为 1.1 Hz。采用日本理学 HERCURY CCD-AFC8 型 X 射线衍射仪,测量镀膜微结构。衍射角 2θ 变化范围为 0°~60°,步长为 0.02°。用国产 SX-1934 四探针测试仪测试银薄膜的方块电阻。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的光谱性能

利用岛津分光光度计测定 10、25、50、75 和 100 nm 5 种不同厚度 PET 基纳米银膜在波长 500 nm 时的可见光范围内的反射率和透射率曲线,结果如

图 1 所示。由图 1(a) 可知,随着膜厚增加,PET 基纳米银膜的反射率增加。当膜厚小于 50 nm 时,随着银膜厚度增加,反射率急剧增大;当厚度大于 50 nm 时,反射率增加的幅度逐渐变缓,反射率曲线形状相对平坦。由此可知,银膜的反射率是随着厚度的增加而逐渐趋于饱和,也就是说,当银膜达到一定厚度时,再增加银膜的厚度对反射率的增大已没有多大影响。由图 1(b) 可知,随着膜厚增加,PET 基纳米银膜透射率降低。当膜厚小于 50 nm 时,银膜的透射率随着膜厚增加而快速减小,当膜厚大于 50 nm 时,透射率随着膜厚增加而逐渐减小,其透射率随膜厚的变化曲线相对平坦,膜厚超过 60 nm 后,银膜的透射率已接近于零,这一结论已在相关研究中得到验证^[10];因此,可以把 50 nm 的银膜厚度称为临界厚度,但是不同基材纳米银薄膜的临界厚度有所不同。

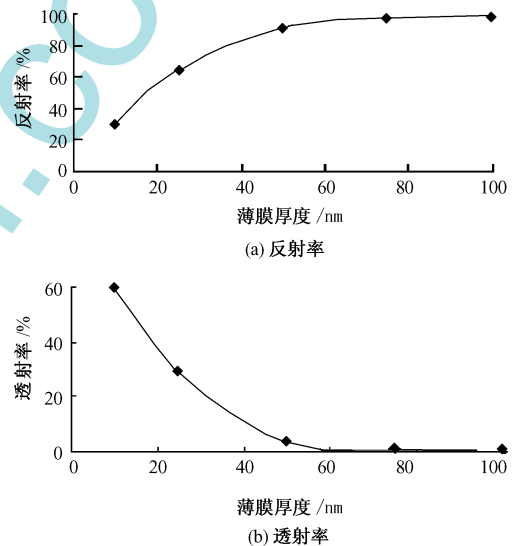


图 1 不同厚度银薄膜的反射率和透射率

Fig. 1 Reflection (a) and transmission (b) of Ag films with different thicknesses

由于 PET 非织造布表面是由网络状的纤维交错而成,同时有轻微的凹凸和微孔,在 PET 基银膜的生长初期,银粒子随机溅射到基材表面,或凹处、或凸处,尽管也遵循薄膜生长是由不连续膜到连续膜的 3 个阶段^[10]:即岛状膜、网状膜、连续膜阶段,但相对而言,沉积岛状膜时间较长。即薄膜沉积初期,岛不断长大,岛对基底的覆盖面逐渐增大,此时薄膜的反射率增加,透射率减小;薄膜沉积过程进一步发生岛之间的接合,很多岛接合起来形成随机走向的通道,在各通道之间是裸露基底的空间,此时薄膜形成网状膜阶段;在形成的初期,这些通道较窄,空间较大,通道形成很迅速,薄膜反射率迅速增加,

透射率迅速减小,成网络后,通道形成速度减慢,通道加宽,基底裸露空间变小,薄膜的反射率和透射率的变化逐渐变缓;继续沉积,薄膜厚度增加,将达到均匀连续膜,银膜的反射率趋于一定值,透射率趋于零,即不随薄膜厚度的增加而变化,如图 1 (b) 所示。

2.2 薄膜的表面形貌

图 2 为不同厚度银薄膜的 AFM 图。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的尺寸较小的粒子团聚。Ag 颗粒都均匀地覆盖在 PET 基材纤维表面,粒子间隙较小,分布较均匀。但实际上,薄膜的表面形貌随着膜厚的增加有着明显区别:在膜厚为 25 nm 时,薄膜处于生长初期,由于 PET 基材的凹凸形貌,表面缺陷较多,起伏较大,可认为是岛状膜,见图 2(a);随着膜厚增加,薄膜继续生长,但还没有形成连续结构,仍属岛状膜,见图 2(b);随着膜厚进一步增加,薄膜出现网络态,可认为是网状膜,见图 2(c);随薄膜继续生长,表面逐渐形成连续结构,薄膜致密度逐渐改善,生长更均匀,缺陷减少,但颗粒尺寸逐步增大,形成了所谓的连续膜,见图 2(d)。

2.3 薄膜微结构分析

图 3 示出不同厚度银薄膜的 X 射线衍射谱。可以看出,所制备的银薄膜样品均呈多晶态,晶体结构

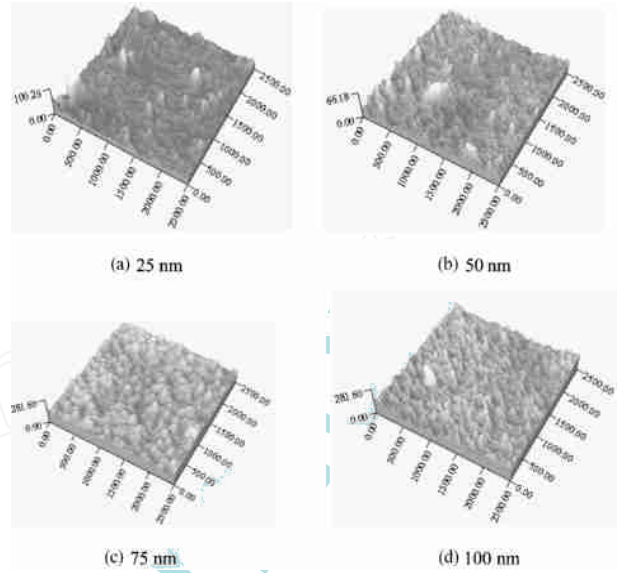


图 2 不同厚度银薄膜的 AFM 形貌图

Fig. 2 AFM images of Ag films with different thicknesses

为面心立方,与标准谱比较,晶粒择优取向为 (111)。利用谢乐公式 (Scherrer's formula) 得晶粒直径为

$$D = k / (\cos \theta)$$

式中: k 取 0.89; $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$; $\Delta 2\theta$ 为峰的半高宽, θ 为衍射角。利用式 (1) 可计算不同厚度银薄膜的晶粒度,计算结果见表 1。由于在沉积初期,薄膜很薄时,结晶不明显,厚度为 10 nm 薄膜样品的衍射峰强度很弱,因此其平均晶粒尺寸无法给出。

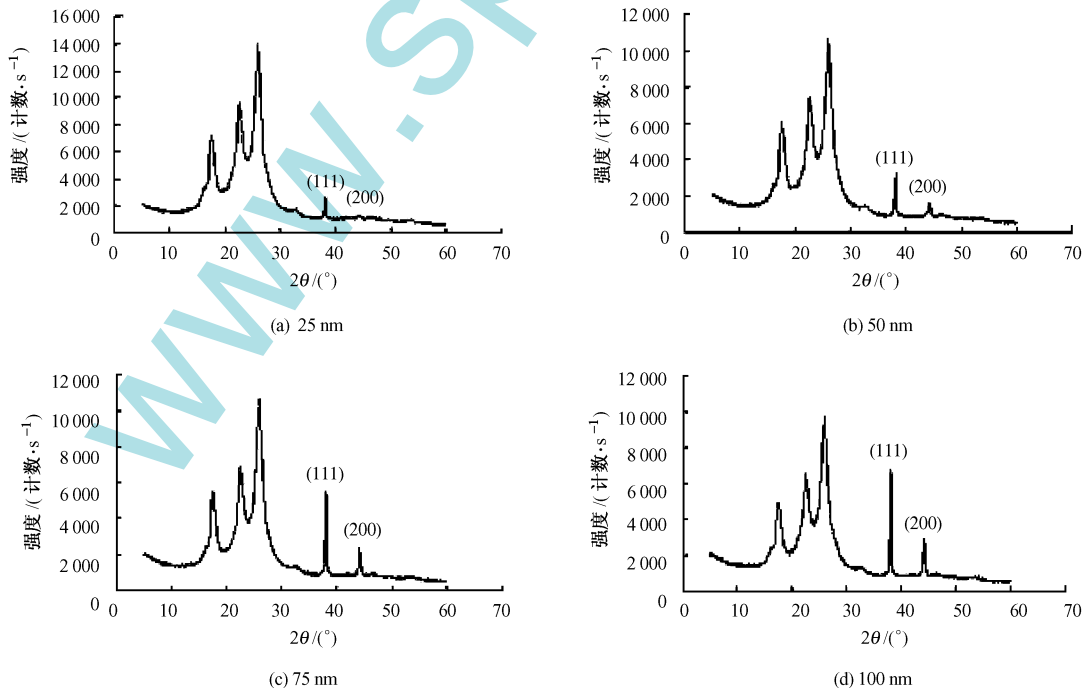


图 3 不同厚度银薄膜的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD of Ag films with different thicknesses

表 1 不同厚度银薄膜微结构参数

Tab.1 Microstructure parameters of Ag films with different thicknesses

厚度/ nm	溅射时间/ min	颗粒直径/ nm	半宽高/ (°)	峰位/ (°)	晶粒度/ nm
10	4	—	—	—	—
25	10	30.4	0.781	38.089	10.76
50	26	44.3	0.762	38.126	11.03
75	32	64.7	0.754	38.137	11.15
100	40	71.5	0.731	38.151	11.49

注：“—”表示未测出。

由表 1 可知,随着沉积时间增加,晶粒度不断增大,在 25~100 nm 的厚度范围内,薄膜的平均晶粒尺寸由 10.76 nm 增大到 11.49 nm;银膜(111)衍射峰的半高宽逐渐变窄,说明随着基片表面沉积粒子的数量逐渐增多,薄膜的厚度增加,结晶度不断增大。此结论与文献[10]在 K9 玻璃上沉积银膜的结论基本一致。表中的颗粒直径由 AFM 自带软件得出,反映的是纳米颗粒部分团聚态直径,说明在薄膜生长过程中,随膜厚的增加,发生了不同程度的团聚。

2.4 薄膜的导电性能

表 2 示出不同厚度薄膜的方块电阻和电阻率。可以看出,方块电阻随着膜厚的增加而下降。由于纺织纤维的重叠纠结,纺织品的表面起伏较大,在厚度为 25 nm 时,溅射上去的纳米银未能在织物上形成连续薄膜,因此无法测得其电阻。当厚度大于 50 nm 时,纳米银薄膜在 PET 织物上已呈现良好的导电性能。结合 AFM 图,随膜厚增加,薄膜的表面形貌得到改善,缺陷得到弥补,生长更均匀,薄膜致密性更好,因而其晶界对载流子散射作用减弱导致迁移率提高,从而使电阻率降低^[11]。

表 2 不同厚度银薄膜的导电性

Tab.2 Conductivity of Ag films with different thicknesses

薄膜厚度/ nm	方块电阻平均值/ ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	电阻率/ ($\text{m} \cdot \text{cm}$)
25	—	—
50	1 531	76.6
75	642	48.2
100	455	45.5

注：“—”表示未形成薄膜,无法测出。

3 结 论

1) 采用磁控溅射法在 PET 非织造布基材表面沉积了不同厚度的银膜,银膜的晶体结构为面心立方,呈多晶状态,随着银膜厚度的增加,薄膜的平均

晶粒尺寸逐渐变大。

2) 薄膜的 AFM 和微结构分析表明 PET 基银膜的生长遵循由不连续膜到连续膜的 3 个阶段,即岛状膜、网状膜、连续膜阶段,但基于 PET 基材特点,在生长初期,沉积岛状膜的过程较长。

3) 在临界膜厚范围内,随着膜厚的增加,薄膜的反射率急剧增加,而透射率快速下降,但到达临界膜厚后,反射率和透射率随膜厚的变化趋于平缓。

4) 当薄膜厚度大于 50 nm 时,PET 基纳米银薄膜呈现良好的导电性能。 FZXB

参考文献:

- [1] XIONG Y Q, WU H, GUO Y, et al. Preparation and characterization of nanostructured silver thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2000 (300 - 303) : 602 - 606.
- [2] HUM A P J. Fabric area network: a new wireless communications infrastructure to enable ubiquitous networking and sensing on intelligent clothing [J]. *Computers Networks*, 2001, 35: 391 - 399.
- [3] DOWLING D P, DONNELLY K. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2001 (389 - 399) : 602 - 606.
- [4] SANT S B. Morphology of novel anti-microbial silver films deposited by magnetron sputtering [J]. *Scripta Materialia*, 1999, 4(12) : 1333 - 1339.
- [5] JIANG S Q, NEWTON E, YUEN C W M, et al. Chemical silver plating and its application to textile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96: 919 - 926.
- [6] BANCHI L. New trends in technical textiles [J]. *Rivista Della Technologie*, 2001 (3) : 62 - 69.
- [7] 赵玉涛, 施秋萍, 戴起勋, 等. HA/YSZ/Ti6Al4V 生物复合材料的制备与界面特性 [J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2006, 27(3) : 237 - 240.
ZHAO Yutao, SHI Qiuping, DAI Qixun, et al. Interfacial characterization and preparation of HA/YSZ/Ti6Al4V bio-composite material [J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2006, 27(3) : 237 - 240.
- [8] 付永忠, 丁建宁, 杨继昌, 等. GeSb_2Te_4 相变薄膜表面形貌的分形特征 [J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2006, 27(5) : 430 - 433.
FU Yongzhong, DING Jianning, YANG Jichang, et al. Fractal characteristics of morphologies Of GeSb_2Te_4 phase-change films [J]. *Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition*, 2006, 27(5) : 430 - 433.
- [9] 丁建宁, 解国新, 范真, 等. 溅射功率对 GeSb_2Te_4 膜形貌及力学性能的影响 [J]. *江苏大学学报: 自然科学版*, 2005, 26(5) : 372 - 375.
DING Jianning, XIE Guoxin, FAN Zhen, et al. Effect of

- sputtering power on surface topography and films[J]. Journal of Jiangsu University :Natural Science Edition ,2005 ,26(5) : 372 - 375.
- [10] 孙喜莲,洪瑞金,齐红基,等. 磁控溅射不同厚度银膜的微结构及其光学常数[J]. 物理学报,2006(9): 4923 - 4927.
SUN Xilian ,HONG Ruijin ,QI Hongji ,et al. Microstructure and optical constants of sputtered Ag films of different thickness[J]. Acta Phys Sin ,2006(9) :4923 - 4927.
- [11] 洪剑寒,王鸿博,魏取福,等. 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 , et al. AFM analysis and conductivity of nano-structured silver film deposited by magnetron sputterin [J]. Journal of Textile Research ,2006 ,27(9) :14 - 17.

“改革开放 30 年推动纺织产业升级重大技术进步奖”获奖名单(续一)

毛纺行业		
重大技术	创新类型	获奖单位
山羊绒分梳技术	重大产品创新	北京雪莲羊绒股份有限公司
半精梳毛纺工艺技术	重大产品创新	山东祥鼎毛绒纺织有限公司、鲁银集团禹城羊绒纺织有限公司
丝绸行业		
自动缫丝技术	重大产品创新	杭州纺织机械有限公司
麻纺行业		
麻纺加工新技术及成套设备	消化吸收、再创新、国产化	浙江金鹰股份公司、北京中纺化工有限公司
化纤行业		
聚酯聚合技术	引进消化吸收国产化,再创新	中国纺织工业设计院、上海聚友化工有限公司、江苏仪征化纤股份有限公司
涤纶长丝技术	引进消化吸收国产化,再创新	北京中丽制机工程技术有限公司、大连合成纤维研究所、江苏宏源纺机股份有限公司
涤纶短纤维技术	引进消化吸收国产化,再创新	江苏仪征化纤股份有限公司、中国纺织机械(集团)有限公司、太平洋机电(集团)有限公司
差别化纤维技术	创新集成	中国纺织科学研究院、江苏省纺织研究所有限公司、东华大学、江苏霞客环保色纺股份有限公司、北京服装学院、总后勤部军需装备研究所
粘胶纤维技术	创新集成	山东海龙股份有限公司、中国纺织机械(集团)公司、中国纺织工业设计院、河北吉藁化纤有限责任公司
针织行业		
针织大圆机技术	引进消化吸收、再创新,国产化	上海一纺机械有限公司七纺机分公司
电脑横编技术	创新集成	南通市天元横机制造有限公司、宁波市裕人针织机械有限公司、常熟市金龙机械有限公司
经编技术	引进技术再创新、国产化 自主创新 自主创新与对外合作	常德纺织机械有限公司、常德市润源经编机械有限公司、常州武进五洋纺织机械有限公司、常州市第八纺织机械有限公司、江南大学