

文章编号: 0253-9721(2007)02-0048-04

PET 基纳米 ZnO 溅射成膜及其紫外线通透性能

侯大寅¹, 李良飞¹, 魏取福²

(1. 安徽工程科技学院 纺织面料省高校重点实验室, 安徽 芜湖 241000;
2. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要 在纺织材料表面附着 ZnO 能增加其防紫外线透过功能, 利用 RF 磁控溅射法在 PET 非织造布表面沉积 ZnO 薄膜, 并利用原子力显微镜 (AFM) 和能量弥散 X 射线法 (EDX) 对 ZnO 薄膜的表面形貌和结构进行表征和分析。结果表明: 利用 RF 磁控溅射沉积的纳米 ZnO 薄膜其成膜方式是一种多层生长模式, 薄膜颗粒中只含有 Zn、O 2 种元素; 沉积的 ZnO 颗粒具备纳米级尺度, 且颗粒分布均匀、膜层致密。利用紫外-可见分光光度计测试表明, 形成的 ZnO 薄膜对紫外线具有很好的吸收能力, 对可见光的透过基本没有影响。

关键词 纳米 ZnO; 溅射沉积; 紫外线; PET
中图分类号: TN16 **文献标识码**: A

Sputter coated nano-ZnO film on PET substrate and its ultraviolet radiation transmittance

HOU Dayin¹, LI Liangfei¹, WEI Qufu²

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China;
2. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract The textile material with the surface deposited with zinc oxide can increase its anti-ultraviolet property. In this paper, ZnO film was deposited on PET nonwovens substrates by RF magnetron sputtering. The morphology and the structure of the sputter-deposited film were characterized by atom force microscopy (AFM) and the energy-dispersive X-ray (EDX). The results showed that it formed a multi-layer film containing only two elements—Zn and O. The nano-scale ZnO in the film distributed evenly and compactly. The ultraviolet-visible photometer tests showed the ZnO film had good ultraviolet screening ability with little influence to the transmittance of visible sight.

Key words nano-ZnO; magnetron sputtering; ultraviolet ray; PET

ZnO 属六角纤锌矿结构, 是一种直接带隙宽禁带 ($E_g = 3.0 \text{ V}$) n 型半导体材料^[1]。ZnO 廉价、无毒, 屏蔽紫外线波长范围宽, 折光率小, 对光线的漫射率低, 透明度高。ZnO 还具有抗菌、除臭功能, 是比较理想的功能性纺织材料整理剂^[2]。纳米 ZnO 由于比表面积急剧增加, 因而具备了块状 ZnO 所不具备的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应, 在精细陶瓷、紫外线屏蔽、光电材料、高效催化材料、纺织材

料等方面具有广阔的应用开发前景^[3]。

溅射成膜的表面形貌与成膜机制的研究较为广泛, 普遍认可的成膜方式有 3 种: 岛生长型 (Volmer-Weber 型); 层生长型 (Frank-Vander Merwe 型) 和岛层生长型 (Stranski-Kratanov 型)^[4]。传统成膜机制是基于金属和无机材料的研究提出来的, 在纺织高分子材料上溅射成膜的研究尚不多见。本文主要利用 RF 磁控溅射法在 PET 非织造布表面沉积纳米 ZnO

收稿日期: 2006-05-15 修回日期: 2006-10-13

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (NO. 106089)

作者简介: 侯大寅 (1962—), 男, 副教授。主要从事功能性纺织品的研究。E-mail: houdayin0141@sina.com。

薄膜并对其紫外线通透性能进行研究。利用原子力显微镜(AFM)和能量弥散X射线法(EDX)对ZnO薄膜的表面形貌进行表征和分析,使实验数据和结果更为直观。

1 实验部分

1.1 材料

实验基材选用江西国桥纺织有限公司生产的PET纺粘法非织造布,面密度为 60 g/cm^2 ;溅射靶材选用纯度为99.99%的ZnO陶瓷压片,直径为50 mm,厚度为4 mm。

1.2 仪器

沈阳聚智科技有限公司生产的JZCK420B高真空多功能磁控溅射仪,配置直流和射频电源;中科院本原纳米科技有限公司生产的CSPM4000原子力显微镜(AFM);英国Oxford公司生产的Link ISIS-300 X射线能谱仪;美国铂金埃默默公司生产的LAMBDA 900型紫外-可见分光光度计,波长精度 0.8 nm ,波长分辨率 1 nm 。

1.3 溅射成膜过程

PET非织造布先经过丙酮溶液浸泡,用KQ-50B

型超声波清洗器,并用蒸馏水反复清洗以除去PET非织造布表面灰尘和油渍等各种污染物,然后放入烘箱进行干燥,烘箱温度控制在 60°C 左右,干燥 $5\sim 10 \text{ min}$ 后放入干燥皿中待用。

采用RF磁控溅射,用Ar气为保护气体,其气体流量为 20 mL/min 。先开机械泵和分子泵抽真空室本底压强至 $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,靶材与基材的距离为60 mm。实验前利用Ar离子对靶材进行5 min预溅,以清洗靶材表面的杂质。

2 PET基纳米 ZnO 溅射沉积膜分析

在溅射功率为180 W,气体压力为 2.0 Pa ,溅射时间分别为15、45、60 min的条件下制得ZnO薄膜,利用原子力显微镜对ZnO薄膜表面形貌进行表征。图1为溅射15 min时制备的ZnO薄膜AFM图像,扫描范围均为 $3\ 000 \text{ nm} \times 3\ 000 \text{ nm}$ 。从图1(a)二维图像可以看到在基底上分布着一些细密的颗粒,分布相对均匀,而且颗粒粒径比较小,大约为 30 nm ,表面粗糙度为 30.4 nm ,从图1(b)也能看出试样表面比较平滑,没有明显的凸起颗粒,基本上是单层生长的薄膜,而且薄膜是由纳米颗粒组成。

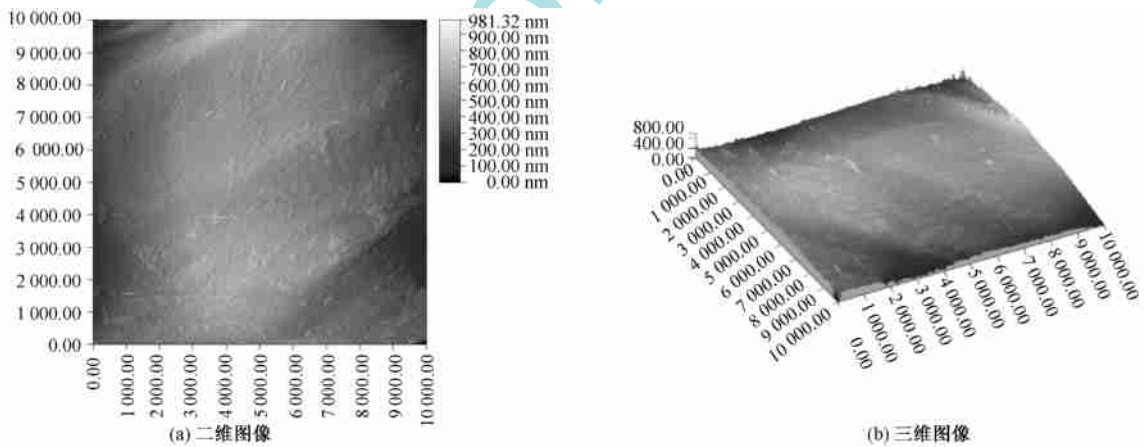


图1 溅射时间为15 min制备的ZnO薄膜AFM图像

Fig. 1 AFM images of ZnO thin film under sputtering time 15 min. (a) Two dimension image; (b) Three dimension image

当溅射时间为45 min时,ZnO薄膜的AFM图像见图2。可以看出,PET纤维表面已被纳米ZnO完全覆盖,颗粒细致,分布均匀,颗粒粒径为 26 nm ,薄膜表面的粗糙度是 18.5 nm 。这说明随着溅射时间的延长,从ZnO靶材中溅射出的原子数目增多,加快了原子的生长速度,沉积到纤维表面的离子和原子密度随之增加,颗粒粒径变的更加细小,得到的纳米

ZnO更加均匀。颗粒形状类似六角状,颗粒之间有明显的层次感,说明此时薄膜的生长已经不是单层生长。从对应的图2(b)三维图可以看到,样品表面已经长出多层尖耸的小塔,塔底与塔顶由无数的细小颗粒组成,直观地说明此时ZnO生长模式是多层生长。

当溅射时间延长至60 min时,ZnO薄膜的AFM

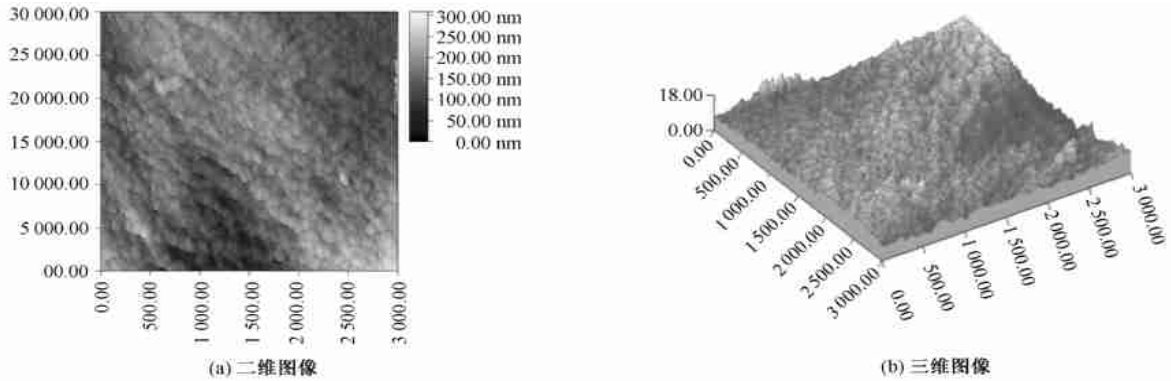


图 2 溅射时间为 45 min 制备的 ZnO 薄膜 AFM 图像

Fig. 2 AFM images of ZnO thin film under sputtering time 45 min. (a) Two dimension image ; (b) Three dimension image

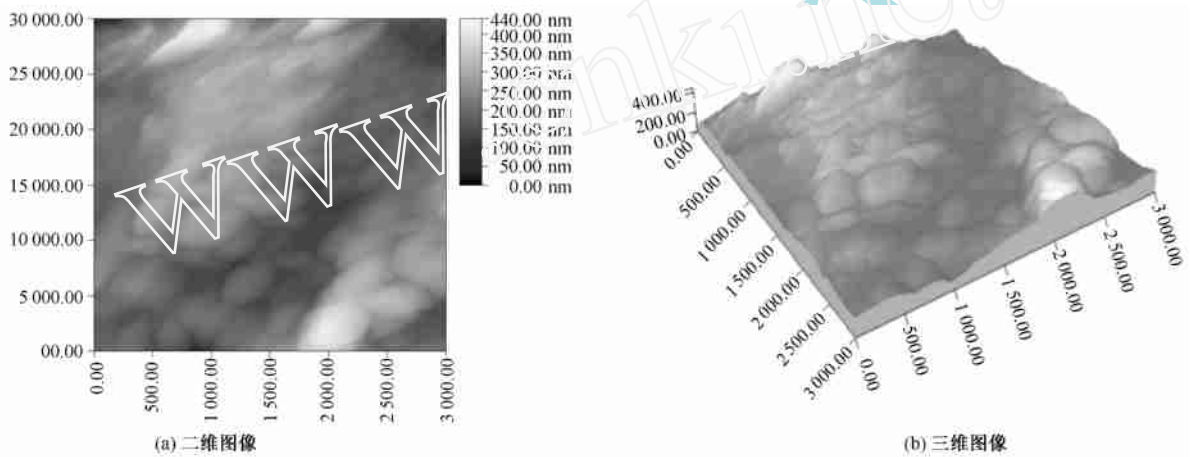


图 3 溅射时间为 60 min 制备的 ZnO 薄膜 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of ZnO thin film under sputtering time 60 min. (a) Two dimension image ; (b) Three dimension image

图像如图 3 所示。从图 3(a) 可以清楚的看出基底覆盖良好,薄膜由大小不等的颗粒组成,颗粒边缘圆滑,薄膜顶层的颗粒粒径大于底层的颗粒,大颗粒是由很多小颗粒组合而成,类似多个小粒子的团聚。从图 3(b) 中看到,整个薄膜形状类似丘陵,丘陵与丘陵之间的峡谷也是由密集的大小不等的颗粒组成,丘陵之间相连构成了蜿蜒曲折的“山脉”。

以上分析说明溅射刚开始薄膜的生长是以岛状生长方式为主,随着溅射时间的延长,ZnO 靶材中溅射出的原子数目增多,沉积到纤维表面的离子和原子密度随之增加,薄膜的生长方式转变为一种多层结构生长模式。

利用 X 射线能谱仪(EDX)对 PET 非织造布表面纳米 ZnO 薄膜表面成分进行分析。图 4 为 ZnO 薄膜表面元素的 EDX 分析图,可以看到,在制备的 ZnO 薄膜表面只含有 Zn、O 这 2 种元素,没有检测到其它元素的存在。

对 ZnO 薄膜表面元素质量分数进行分析,得到 O

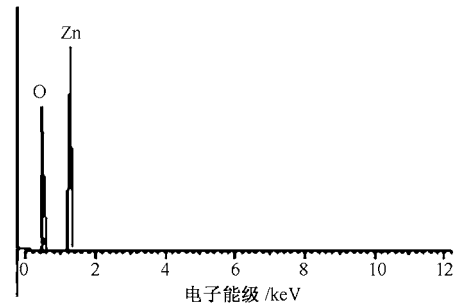


图 4 ZnO 薄膜表面元素的 EDX 分析

Fig. 4 EDX analysis on the element of ZnO thin films surface

原子的质量分数为 24.06%,Zn 原子的质量分数为 75.94%。O、Zn 原子个数比约为 1:1,这大体上符合相应的分子式中的计量比,即为 ZnO。说明利用 RF 磁控溅射制备的纳米氧化锌薄膜的纯度非常高。

3 纳米 ZnO 薄膜的紫外线透过性能

图 5 为利用 LAMBDA 900 型紫外-可见分光光

度计测试的 PET 非织造布表面镀膜前后的透光率。试样大小为 $5.8 \text{ cm} \times 2.8 \text{ cm}$, 溅射工艺参数为溅射功率 180 W , 气体压力 2.0 Pa , 测射时间 45 min , 薄膜厚度 20 nm 。分析比较后发现:在波长 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 紫外区域, 镀层后的 PET 非织造布的紫外光透过率比未处理的 PET 非织造布有较为明显的减小; 在 $300 \sim 400 \text{ nm}$ 紫外区域, 经 ZnO 镀层处理的非织造布对紫外光吸收能力明显比未处理非织造布增强。

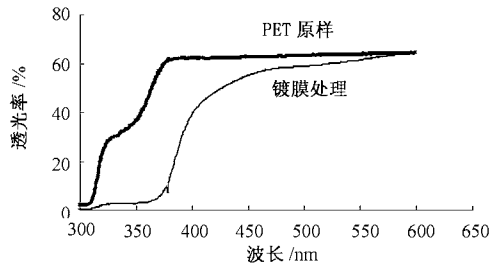


图 5 PET 非织造布表面镀膜前后透光率

Fig. 5 Transmittance before and after coating of the PET nonwoven fabric surface

纳米 ZnO 对紫外光的吸收主要源于 2 个原因: 首先利用纳米 ZnO 颗粒的量子尺寸效应, 使其对紫外光的吸收带产生“蓝移现象”和“宽化现象”, 导致其对紫外光吸收显著增强^[5]。其次由于它的半导体性质, 即在紫外光照射下, 电子被激发由价带向导带跃迁, ZnO 禁带宽度为 3.0 eV , 根据 $E = h \times \nu$ (E 为光子能量, h 为普朗克常数, ν 为光子频率), 计算其所需要的激发光最大波长为 410.3 nm ; 因此, 波长小于 410.3 nm 的光都可以被纳米 ZnO 吸收, 其透光率小于 10% , 从而在紫外区形成宽的吸光带。在 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 可见光区域处理前后 PET 非织造布的

透过率都在 60% 左右, 说明 ZnO 薄膜具备良好的可见光透过性。这是因为 ZnO 的折光率非常小, 仅为 1.9 , 因此对光线的漫散射率低, 透明度高, 具有良好的可见光透过率。

4 结 论

1) 利用 RF 磁控溅射在 PET 非织造布表面沉积 ZnO 薄膜, 溅射刚开始薄膜的生长是以岛状生长方式为主, 随着溅射时间的延长, ZnO 靶材中溅射出的原子数目增多, 沉积到纤维表面的离子和原子密度随之增加, 薄膜的生长方式转变为一种多层结构生长模式, 而且 ZnO 薄膜颗粒中仅仅含有 Zn、O 2 种元素。

2) 经 ZnO 溅射镀层处理的 PET 非织造布对紫外光区域有很强的吸收能力, 在可见光区域表现为较高的透过率, 说明纳米 ZnO 薄膜具有很好的防紫外线能力和透光性。

FZXB

参考文献:

- [1] Wang Zhong Lin. Nanomaterials in today [J]. J Phys: Condens Matter, 2004, 16: 829 - 858.
- [2] 马正先, 韩跃新, 郑龙熙, 等. 纳米氧化锌的应用研究[J]. 化工进展, 2002, 21(1): 60 - 63.
- [3] Xu J Q, Pan Q Y, Shun Y A, et al. Grain size control and gas sensing properties of ZnO gas sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemistry, 2000, 66(1): 277 - 279.
- [4] 薛增泉, 吴全德, 李洁. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991: 21 - 22.
- [5] 李昕. 纺织品的防紫外线辐射整理[J]. 天津纺织科技, 42(3): 14 - 20.