

涤纶机织物基纳米金属薄膜的 AFM 分析和紫外线防护性能

袁小红^{1,2} 魏取福¹ 陈东生² 徐文正¹

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122; 2. 闽江学院服装与艺术工程学院, 福州 350108)

摘要 在室温条件下采用磁控溅射技术在涤纶机织物表面沉积金属薄膜, 利用原子力显微镜(AFM)分析溅射时间、溅射功率和气体压强等工艺参数对纳米金属薄膜表面形貌和表面粗糙度的影响, 研究了溅射工艺参数与样品紫外线防护性能之间的关系。结果表明: 同等工艺参数条件下, 镀 Ag 膜试样的表面粗糙度要比镀 Cu 试样小很多, 表面相对较为平整。溅射时间对镀 Cu 膜试样的表面粗糙度和紫外线防护性能影响最大, 而溅射功率对镀 Ag 膜试样的表面粗糙度和紫外线防护性能影响最大, 并分别给出了溅射 Cu 膜和 Ag 膜的最佳工艺参数。

关键词 涤纶机织物, 纳米金属薄膜, AFM 分析, 紫外线防护性能

AFM analysis and anti-ultraviolet property of nano-structured metal thin film deposited on the surface of polyester weave fabric

Yuan Xiaohong^{1,2} Wei Qufu¹ Chen Dongsheng² Xu Wenzheng¹

(1 Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122;
2 Fashion & Art Engineering Department, Minjiang University, Fuzhou 350108)

Abstract Nanoscale metal thin films were deposited on the surface of polyester weave fabric by magnetron sputtering process at room temperature. The influence of sputtering process parameters, such as sputtering time, sputtering power, and gas pressure, on the surface morphology and surface roughness of film was analyzed by atomic force microscope (AFM). The relation between sputtering parameters and the anti-ultraviolet property of film was also investigated. Results of experiments showed that the surface roughness of sample coated with silver thin films was smaller than that of the sample coated with copper thin films. The surface of the silver thin films was relatively smooth. The sputtering time had great influence on the surface roughness and anti-ultraviolet property of copper thin films, and sputtering power had great influence on the surface roughness and anti-ultraviolet property of silver thin films. The optimum process parameters of sputtering copper thin films and silver thin films were obtained.

Key words polyester weave fabric, nano-structured metal thin film, AFM analysis, anti-ultraviolet property

20 世纪 70 年代产生的磁控溅射技术目前是一种应用十分广泛的薄膜沉积技术, 可制备超硬膜、耐腐蚀摩擦薄膜、超导薄膜、磁性薄膜、光学薄膜, 以及各种具有特殊功能的薄膜, 是一种十分有效的薄膜沉积方法^[1-3], 其具有可以在大面积上获得厚度均匀的薄膜、基本可实现任何材料的溅射、膜层和基材间的结合牢固、对环境友好等诸多优点^[4]。在纺织领域, 利用该技术在织物表面镀上不同组分的薄膜, 可赋予织物抗菌、电磁屏蔽、防紫外、防水透湿等各种功能, 提高产品的档次和附加值^[5-6]。与传统上的污染严重的“湿法电镀”相比, 磁控溅射镀膜技术基本上无三废处理问题, 绿色环保, 因此其在纺织品的功能整理上日益受到关注^[7-10]。

原子力显微镜(AFM)是扫描探针显微镜家族的一员, 可以在纳米级别上对各种材料的物理性质包括表面形貌和力学性能等进行探测, 甚至直接对样品进行纳米加工, 因此被广泛应用于生物科学、医学科学、纳米技术科学、材料科学、表面科

学和半导体工业等领域^[11-12]。

1 实验部分

1.1 主要材料

基材: 涤纶平纹织物, 采用圆盘取样器将织物裁剪成直径为 20cm 的圆形试样, 放入 250mL 的丙酮溶液中浸洗, 在 KQ-50B 型超声波清洗器中震荡 30min, 以较好地去除织物表面的杂质, 再用清水反复漂洗, 最后放入 60℃ 的烘箱中, 将试样烘干, 样品装袋后放入干燥皿中待用。

靶材: 采用纯度为 99.99% 的铜(Cu)靶和银(Ag)靶。

1.2 纳米金属薄膜的制备

采用 1.5×10^{-3} Pa 本底真空、99.9999% 的高纯氩工作气体和射频溅射, 气体流速为 20mL/min。靶材与织物基材之间的距离为 70cm。为使溅射出的金属离子能均匀附着在基材

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2012AA030313); 福建省中青年教育科研项目资助(JA13260)

作者简介: 袁小红(1981—), 女, 在读博士, 副教授, 研究方向为功能纳米材料。

上,样品架要以 30r/min 的速度旋转。选择磁控溅射参数气体压强、溅射功率和溅射时间作为正交试验的因素,设计正交表如表 1 所示。

表 1 磁控溅射参数正交试验表

试样编号	溅射时间/min	溅射功率/w	气体压强/Pa
1#	10	60	0.6
2#	10	80	0.8
3#	10	100	1
4#	10	120	1.6
5#	20	60	0.8
6#	20	80	0.6
7#	20	100	1.6
8#	20	120	1
9#	30	60	1
10#	30	80	1.6
11#	30	100	0.6
12#	30	120	0.8
13#	40	60	1.6
14#	40	80	1
15#	40	100	0.8
16#	40	120	0.6

试样编号	溅射时间 /min	溅射功率 /w	气体压强 /Pa	Cu 膜表面平均粗糙度/nm
3#	10	100	1	20.0
4#	10	120	1.6	3.3
5#	20	60	0.8	68.8
6#	20	80	0.6	42.6
7#	20	100	1.6	32.5
8#	20	120	1	7.9
9#	30	60	1	13.0
10#	30	80	1.6	5.7
11#	30	100	0.6	19.3
12#	30	120	0.8	24.6
13#	40	60	1.6	18.9
14#	40	80	1	6.5
15#	40	100	0.8	3.1
16#	40	120	0.6	12.3
K ₁	44.2	43.8	37.1	—
K ₂	38.0	33.5	44.0	—
K ₃	15.7	18.7	11.9	—
K ₄	10.2	12.0	15.1	—
R	34.0	31.8	29.2	—

表面粗糙度即表面的起伏程度。由表 2 可知,不同工艺参数下 Cu 膜试样的表面平均粗糙度差别很大,在 3.1~79.3nm 之间,其中 2# 试样表面粗糙度最大,5# 试样表面粗糙度最小。磁控溅射工艺参数对试样表面粗糙度的影响程度是:溅射时间影响最大,其次是溅射功率,气体压强影响程度最小。另外还可以从表 1 中得出,要获得最小表面粗糙度,最佳的溅射工艺参数为溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1Pa。

Cu 膜试样 2#、5# 表面的二维和三维 AFM 形貌图,以及沿一直线方向的薄膜表面粗糙度剖面曲线见图 1、图 2 所示。

从图 1、图 2 可以看出,试样表面覆盖并集聚了纳米颗粒,形成相对致密、均匀的薄膜,从三维 AFM 形貌图可以看出,薄膜表面颗粒间隙小但是颗粒尺寸有差别,15# 试样比 2# 试样薄膜表面平整,通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析,测得试样 2# 的颗粒平均直径为 190nm,最大峰高约为 419nm,而 15# 的颗粒平均直径为 160nm,最大峰高约为 23nm,两者差距较大,说明磁控溅射工艺参数对金属薄膜的表面形貌影响较大。

2.2 溅射金属 Ag 试样的 AFM 分析

利用原子力显微镜分析不同工艺参数下溅射纳米金属 Ag 膜的表面形貌,并通过其自带的后处理软件分析 Ag 膜的表面平均粗糙度,其结果见表 3 所示。

1.3 AFM 分析

采用 CSPM4000 型原子力显微镜(广州本原科技有限公司)进行 AFM 分析,扫描模式为轻敲式,仪器水平分辨率为 0.1nm,垂直分辨率为 0.01nm,扫描频率 1.0Hz,扫描范围 5000nm,观察薄膜的表面形貌与表面粗糙度。

1.4 紫外线防护性能的测试

采用 Varian Cary50 纺织品紫外线防护因子测试仪(上海罗中纺织科技有限公司),参照澳大利亚/新西兰标准 AS/NZS 4399,对试样的紫外线防护性能进行测试,并且以紫外线防护因子 UPF 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 溅射金属 Cu 试样的 AFM 分析

利用原子力显微镜分析不同工艺参数下溅射纳米金属 Cu 膜的表面形貌,并通过其自带的后处理软件分析 Cu 膜的表面平均粗糙度,其结果见表 2 所示。

表 2 溅射金属 Cu 试样的表面平均粗糙度

试样编号	溅射时间 /min	溅射功率 /w	气体压强 /Pa	Cu 膜表面平均粗糙度/nm
1#	10	60	0.6	74.3
2#	10	80	0.8	79.3

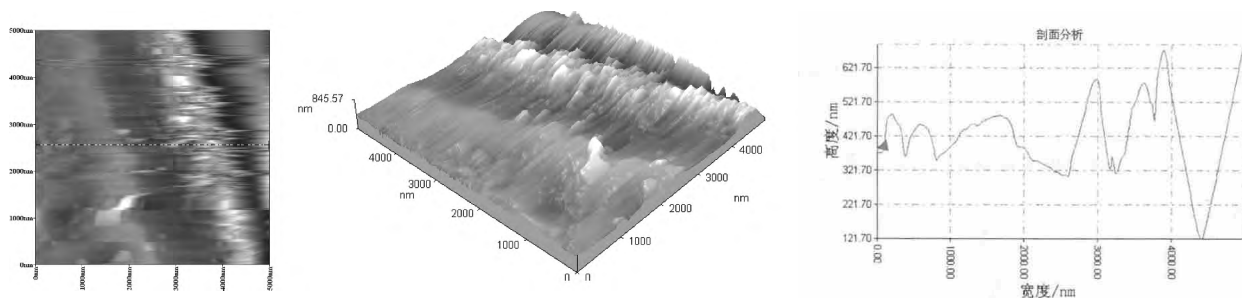


图 1 镀 Cu 2# 试样的 AFM 图

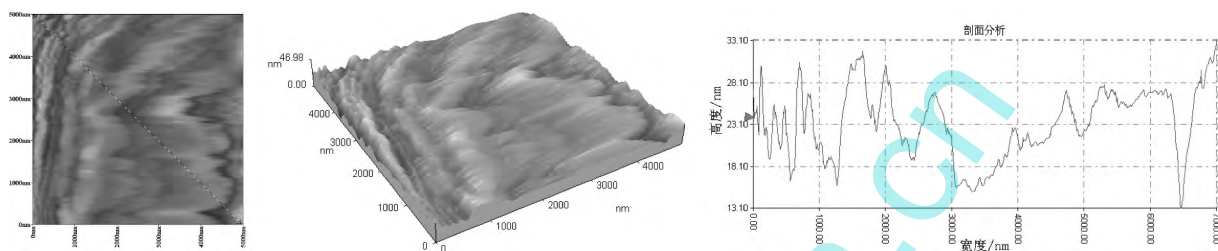


图 2 镀 Cu 15# 试样的 AFM 图

表 3 溅射金属 Ag 试样的表面平均粗糙度

试样编号	溅射时间 /min	溅射功率 /w	气体压强 /Pa	Ag 膜表面平均粗糙度/nm
1#	10	60	0.6	17.6
2#	10	80	0.8	5.0
3#	10	100	1	17.3
4#	10	120	1.6	16.7
5#	20	60	0.8	24.6
6#	20	80	0.6	11
7#	20	100	1.6	0.9
8#	20	120	1	13.2
9#	30	60	1	14.7
10#	30	80	1.6	21.2
11#	30	100	0.6	22.1
12#	30	120	0.8	24.1
13#	40	60	1.6	18.4
14#	40	80	1	27.9
15#	40	100	0.8	0.3
16#	40	120	0.6	24.9
K ₁	14.2	18.8	18.9	—
K ₂	12.4	16.2	13.5	—
K ₃	20.5	10.2	18.3	—
K ₄	13.6	19.7	14.3	—
R	8.1	9.5	5.4	—

由表 3 可知,不同工艺参数下 Ag 膜试样的表面平均粗糙度差别比较大,在 0.3~27.9nm 之间,其中 14# 试样的表面粗糙度最大,15# 试样的表面粗糙度最小。磁控溅射工艺参数对试样表面粗糙度的影响程度是:溅射功率影响最大,其次

是溅射时间,气体压强影响程度最小。另外还可以从表 3 中得出,要获得最小表面粗糙度,最佳的溅射工艺参数为溅射时间 20min、溅射功率 100W、气体压强 0.8Pa。

Ag 膜试样 14#、15# 表面的二维和三维 AFM 形貌图,以及沿一直线方向的薄膜表面粗糙度剖面曲线见图 3、图 4 所示。

从镀 Ag 膜试样 AFM 图可以看出,Ag 颗粒相对均匀地沉积在织物表面,磁控溅射工艺参数不同,Ag 膜表面形貌各不相同。Ag 膜 15# 试样比 14# 试样表面平整,通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析,测得试样 14# 的颗粒平均直径为 192nm,最大峰高约为 207nm,而 15# 的颗粒平均直径为 135nm,最大峰高约为 2.5nm,两者差距很大。由表 2 和表 3 还可以看出,在同等工艺参数条件下,镀 Ag 膜试样的表面粗糙度要比镀 Cu 试样小很多,表面相对较为平整。

2.3 紫外线防护性能

不同磁控溅射工艺参数下溅射金属 Cu 和 Ag 的紫外线防护性能测试结果见表 4 所示。

UPF 值又称为紫外线防护系数,指的是穿过空气时计算出的紫外线辐射平均效应与穿过样品时计算出的紫外线辐射平均效应的比率,其值越高,说明织物抗紫外线的功能越强。涤纶机织物原样的 UPF 值为 66,镀金属后,UPF 值成倍增长。从表 4 可以看出,不同工艺参数下溅射金属 Cu 试样的 UPF 值差距较大,在 121~360 之间,而且磁控溅射工艺参数对镀 Cu 试样的紫外线防护性能影响程度为溅射时间影响最大,溅射功率和气体压强影响次之。在溅射时间为 30min,溅射功率 100W,气体压强 0.6Pa 条件下,镀 Cu 试样的 UPF 值最大,也就是抗紫外线能力最强。磁控溅射工艺参数对镀 Ag 试样的紫外线防护性能影响程度为溅射功率影响最大,溅射时间影响次之,气体压强影响最小。在溅射时间为 40min,溅射功率 120W,气体压强 0.8Pa 条件下,镀 Ag 试样的 UPF 值最大,也就是抗紫外线能力最强。

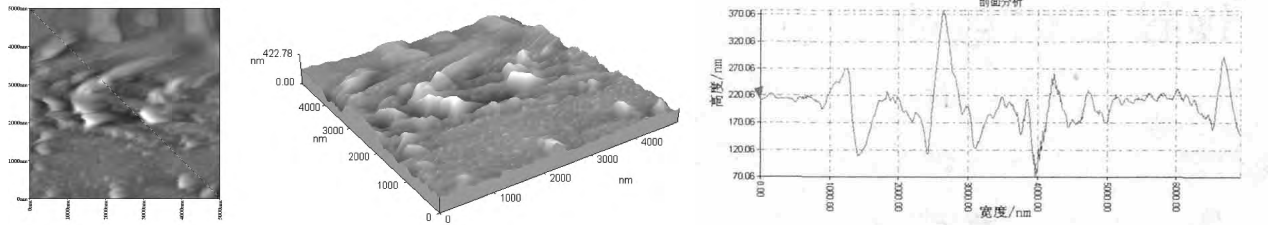


图 3 镀 Ag 14# 试样的 AFM 图

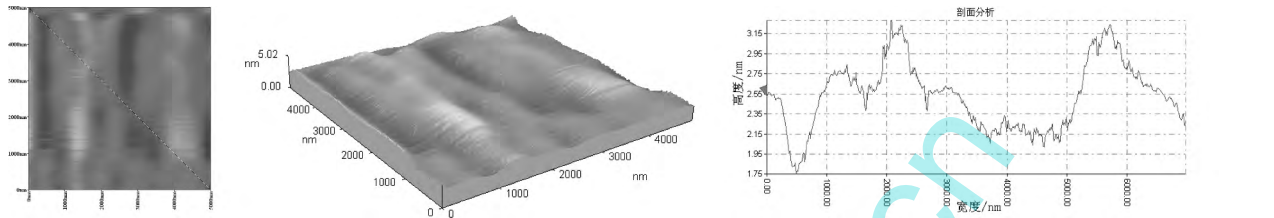


图 4 镀 Ag 15# 试样的 AFM 图

表 4 溅射金属试样的 UPF 值

试样编号	溅射时间/min	溅射功率/w	气体压强/Pa	镀 Cu 膜试样的 UPF 值	镀 Ag 膜试样的 UPF 值
1#	10	60	0.6	121	100
2#	10	80	0.8	141	161
3#	10	100	1	125	163
4#	10	120	1.6	243	162
5#	20	60	0.8	192	156
6#	20	80	0.6	162	136
7#	20	100	1.6	185	201
8#	20	120	1	181	200
9#	30	60	1	200	167
10#	30	80	1.6	226	144
11#	30	100	0.6	360	190
12#	30	120	0.8	181	190
13#	40	60	1.6	196	121
14#	40	80	1	175	175
15#	40	100	0.8	275	223
16#	40	120	0.6	287	230
<hr/>					
	K1	158	177	233	—
镀 Cu 膜试样的 UPF 值	K2	180	176	197	—
	K3	242	236	170	—
	K4	233	223	213	—
	R	84	60	63	—
<hr/>					
	K1	147	136	164	—
镀 Ag 膜试样的 UPF 值	K2	173	154	183	—
	K3	173	194	176	—
	K4	187	196	157	—
	R	40	60	26	—

3 结论

(1)磁控溅射工艺参数对镀金属薄膜试样的表面形貌影响很大,对镀 Cu 试样表面粗糙度的影响程度是:溅射时间影响最大,其次是溅射功率,气体压强影响程度最小;对镀 Ag 试样表面粗糙度的影响程度是:溅射功率影响最大,其次是溅射时间,气体压强影响程度最小;要获得最小表面粗糙度,溅射 Cu 的最佳工艺参数为溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体

压强 1Pa;溅射 Ag 的最佳的溅射工艺参数为溅射时间 20min、溅射功率 100W、气体压强 0.8Pa;在同等工艺参数条件下,镀 Ag 膜试样的表面粗糙度要比镀 Cu 试样小很多,表面相对较为平整。

(2)磁控溅射工艺参数对镀 Cu 试样的紫外线防护性能影响程度为溅射时间影响最大,溅射功率和气体压强影响次之;对镀 Ag 试样的紫外线防护性能影响程度为溅射功率影响最大,溅射时间影响次之,气体压强影响最小;在溅射时间为 30min,溅射功率 100W,气体压强 0.6Pa 条件下,镀 Cu 试样的抗紫外线能力最强;在溅射时间为 40min,溅射功率 120W,气体压强 0.8Pa 条件下,镀 Ag 试样的抗紫外线能力最强。

参考文献

- [1] 田民波. 薄膜科学与技术手册[M]. 北京:机械工业出版社, 1993, 3.
- [2] Munz W D. [J]. Metall Ital, 2001, 94(11-12): 25.
- [3] Kelly P J, Arnell R D. [J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [4] 许凤凤, 魏取福, 孟灵灵. [J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 105-107.
- [5] 洪剑寒. [D]. 江南大学, 2007.
- [6] 孙银洁, 马林, 齐宏进. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4): 188-191.
- [7] 陈向标, 江凯鹏, 何剑江, 等. [J]. 纺织导报, 2011, (10): 120-122.
- [8] Scholz J, Nocke G, Hollstein F, et al. [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192(2-3): 252-256.
- [9] Jiang S X, Qin W F, Zhang L. [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(21-22): 3662-3667.
- [10] Charton C, Fahland M. [J]. Thin Solid Films, 2004, 449(1-2): 100-104.
- [11] 马梦佳, 陈玉云, 闫志强, 等. [J]. 化学进展, 2013, 25(1): 135-144.
- [12] 马荣骏. [J]. 矿冶工程, 2005, 25(4): 62-65.

收稿日期: 2014-01-10