

氧等离子体预处理对涤纶基纳米铜膜性能影响

孟灵灵^{1,2} 黄新民¹ 魏取福²

(1. 盐城工学院纺织服装学院, 盐城 224051; 2. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 利用射频磁控溅射法, 在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜, 研究氧等离子体预处理对涤纶基纳米铜膜形貌、润湿性能、拉伸性能影响。借助扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察氧等离子体处理前后纤维表面粗糙度、纳米铜颗粒大小变化, 同时对表面沉积纳米铜织物导电性能、润湿性能进行测试。结果表明, 氧等离子体处理对涤纶基材表面刻蚀明显, 纳米铜颗粒分布均匀致密, 纤维表面粗糙度、纳米铜颗粒大小均显著增加, 镀铜织物经向拉伸性能也得到提高, 液滴在样品表面接触角较小, 样品亲水性能得到明显改善。

关键词 氧等离子体, 射频磁控溅射, 纳米铜膜, SEM, AFM, 润湿性, 拉伸性

Effect of oxygen plasma treatment on the characteristics of nano-Cu thin films deposited on the surface of polyester plain fabric

Meng Lingling^{1,2} Huang Xinmin¹ Wei Qufu²

(1. College of textile & clothing, Yancheng institute of technology, Yancheng 224051;
2. Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The copper thin films of nano-structure were prepared on the surface of polyester plain weave fabric by RF(radio frequency)magnetron sputtering at room temperature, the influence of the morphology, tensile properties and wettability of the films on the substrate of polyester fabric with oxygen plasma treatment was investigated. The particle sizes and surface roughness of the films before and after plasma treatment were characterized by AFM(atomic force microscope) and SEM(scanning electron microscopy), tensile property and wettability of the copper-deposited samples were also analyzed. Results of experiments showed that oxygen plasma treatment had more obvious etch effect on the polyester substrate, which made the uniformity and compactness of the films were improved, particle sizes and surface roughness of the films markedly were increased, tensile properties of copper-deposited samples in the warp direction was also enhanced. The contact angle of the water droplet on the samples was relatively smaller and the wettability of copper-deposited fabrics was markedly improved with the use of oxygen plasma.

Key words oxygen plasma, RF magnetron sputtering, nanoscale copper film, SEM, AFM, wettability, tensile property

纳米铜薄膜是一种新型功能材料, 粒子尺寸小, 具有表面效应、量子效应^[1]等特有的性质, 其良好的导电性能, 在化工、纺织、医学、电子等行业^[2]广泛应用。

低温等离子处理技术是一种对环境友好的表面处理技术之一, 可应用于不同种材料的表面处理, 以实现清洁、刻蚀、接枝等不同应用目的^[3-4]。纺织材料表面采用低温等离子处理技术后, 以其为基底沉积纳米铜薄膜是理想的功能材料, 可提高纺织品附加值。本研究利用直流磁控溅射技术, 在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜, 制备的纳米薄膜具有结构均匀、致密, 纯度高等优点, 同时薄膜与基材附着牢固。为更好地提高基材与薄膜之间附着牢度, 采用低温等离子处理技术对涤纶基材进行预处理^[5], 研究氧等离子体预处理对涤纶织物表面沉积纳米铜膜形貌、拉伸性能、润湿性能影响。

1 实验部分

1.1 材料

基材: 涤纶平纹织物, 面密度 90g/m², 经纬密为 306 根/10cm×188 根/10cm, 经纬纱线密度为 18tex×18tex, 试样尺寸为 20cm×20cm。

靶材: 99.99%高纯金属 Cu 靶(直径为 50mm), 合肥科晶材料技术有限公司提供。

高纯氧(99.999%)、高纯氩(99.999%), 无锡华盛气体有限公司生产。

1.2 设备

HD-1A 型冷等离子体设备, 电容耦合外电极型, 电源频率 13.56MHz, 常州新区世泰等离子体技术开发有限公司生

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(2012AA030313); 教育部长江学者和创新团队发展计划(IRT1135)

作者简介: 孟灵灵(1980—), 女, 讲师, 博士生。主要研究方向为功能纳米材料。

联系人: 魏取福。

产;SK3200LH 超声波清洗器(频率 40 ~ 59 kHz),上海科导仪器有限公司;JZCK-420B 磁控溅射设备,沈阳聚智科技有限公司;CSPM4000 扫描探针显微镜,广州本原科技有限公司;HITACHI SU1510 扫描电子显微镜,日本日立公司;SZT-2A 四探针测试仪,苏州同创电子有限公司;DCAT21 型接触角测试仪,北京东方德菲仪器有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 基材清洗

将涤纶平纹布放入丙酮与蒸馏水以 1:1 混合的溶液,用超声波洗涤剂洗涤 30min,浸洗时用玻璃棒不时地轻轻搅动,以去除平纹布表面的有机溶剂、灰尘等杂质,用清水冲洗干净,然后放入约 50℃ 的烘箱中约 20min 将试样烘干,装入样品袋后放入干燥皿待用。

1.3.2 氧等离子体预处理

将样品袋中的涤纶织物置于低温等离子体真空室内,然后开启真空抽气阀,抽真空至 5Pa,通入氧气。将真空气压调至 30Pa,气流稳定后打开射频电源,射频功率调至 70W,将样品处理 3min 后取出待用。

1.3.3 纳米铜膜制备

采用低温射频磁控溅射法在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜,实验过程中采用水循环冷却装置控制基材温度,采用靶材在下、基材在上的溅射方式,将靶材与基材之间距离定为 60mm,同时样品架以 100r/min 的恒定转速,以保证铜颗粒能均匀沉积在基材表面。实验时先将反应室抽真空至 0.5mPa,以保证铜膜的纯度,然后再通入溅射气体高纯氩(99.999%),进行 5min 预溅射,以去除银靶表面的杂质,氩气流量设为 20mL/min。保持溅射功率 120W,气体压强 0.2Pa,镀膜时间为 15min 制备样品,基材温度为室温。涤纶原样、镀层样品分别标记为 1#、2#、3#,其中 2# 样品基材未经等离子体预处理,3# 样品基材经氧等离子体预处理。

1.4 表面形貌分析

等离子体处理前后涤纶表面沉积纳米铜膜形态变化利用日立 SU1510 扫描电子显微镜(SEM)和 CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM)表征。AFM 工作模式为接触式,扫描频率设为 1.2Hz,扫描范围为 5,000nm×5,000nm。

1.5 润湿性测试

采用北京东方德菲仪器有限公司的动态接触角 DCAT21 型测试仪,测试样品的静态接触角。将样品按 3mm×8mm 的规格制样,每块样品表面测定 5 个不同位置,然后求平均值。

1.6 拉伸性能测试

采用 SZT-2A 四探针测试仪对等离子体处理前后铜膜方块电阻进行测试(温度 23℃,相对湿度 65%)。因基材表面可能存在不平整,为减少实验误差,在样品表面不同位置进行多次测量,最后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 氧等离子体预处理对纳米铜膜表面形貌的影响

图 1 所示为涤纶纤维表面沉积纳米铜膜 SEM 图。图 1(a)显示 2# 样基材未经等离子体处理,纤维表面平整光滑,均

匀地覆盖一层纳米铜膜,无凹坑。从图 1(b)可见,3# 氧基材经氧等离子体处理后,纤维表面有明显的刻蚀,较粗糙,并出现凸起状颗粒。同时,借助扫描探针显微镜进一步观察样品表面形貌、粗糙度及颗粒变化。

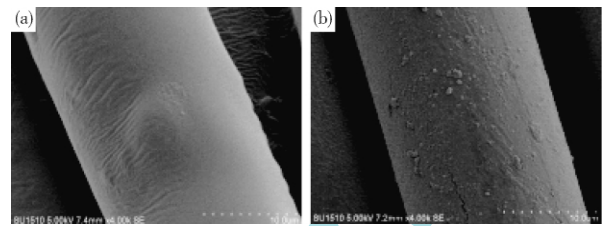


图 1 基材经等离子体处理前后镀铜纤维 SEM 图(3000nm×)

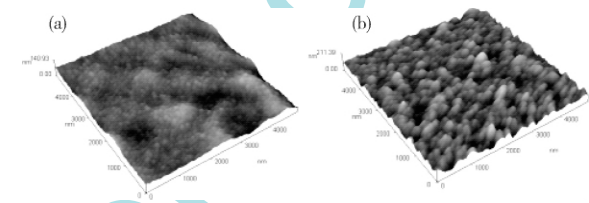


图 2 基材经氧等离子体处理前后纳米铜薄膜形貌 (5000nm×5000nm)

从图 2(a)看出,基材未经氧等离子体预处理,涤纶纤维表面沉积的纳米铜颗粒附着性较差,分布不均匀。借助 AFM 自带软件对纤维表面粗糙度及颗粒大小进行分析,纤维表面粗糙度为 7.23nm,纳米铜颗粒平均直径为 135.5nm;图 2(b)中基材经氧等离子体预处理后,纤维表面出现明显凹凸不平,纳米铜颗粒均匀致密地覆盖在基材表面,表面粗糙度继续增加至 14.5nm,铜颗粒平均直径也增加为 162.7nm。这表明氧等离子体预处理对涤纶基材有明显刻蚀作用,使纤维表面粗糙度增加,比表面积增大,溅射出的铜粒子活性增加,更容易吸附在纤维表面。

2.2 氧等离子体预处理对样品润湿性能影响图 3 为蒸馏水液滴在涤纶原样、基材未预处理和经氧等离子体预处理的镀铜涤纶织物正面形态图。如图 3(a)所示,液滴滴在涤纶织物原样表面约 20s 后,形成的接触角为 93.02°,状态近似于球形,在织物表面难以铺开,说明涤纶织物润湿性极差,表现为疏水性。这是因为涤纶纤维的分子结构中缺少羟基、羧基等亲水性官能团,水分子与涤纶纤维大分子之间没有直接作用力,因此在较长时间内都无法将织物润湿^[6]。

图 3(b)和(c)为蒸馏水液滴在基材未预处理和经氧等离子体预处理的镀铜涤纶织物表面润湿状况,液滴形态由球形不润湿状态逐渐转为铺展的润湿状态,接触角从 88.54°明显降至 59.96°,可见氧等离子体预处理明显改善液滴在涤纶织

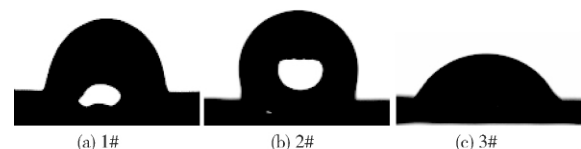


图 3 涤纶基材预处理前后表面水滴形态图

(下转第 97 页)

- [3] 林仕伟,段文杰,李建保. 尖晶石型化合物的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 28(3): 527-534.
- [4] 姜瑞霞,谢在库,张成,陈庆龄. 镁铝尖晶石的制备及在催化反应中的应用[J]. 工业催化, 2003, 11(1): 47-51.
- [5] Ganesh. A review on magnesium aluminate($MgAl_2O_4$) spinel: Synthesis, processing and applications[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(2): 63-112.
- [6] Rashad M M, Zaki Z I, El-Shall H. A novel approach for synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ powders by co-precipitation method[J]. Journal of Materials Science, 2009, 44 (11): 2992-2998.
- [7] Magnabosco L M, Demme L E J. Synthetic spinels and processes for making them[P]. US, 5108979. 1992-04-28. <http://www.freepatentsonline.com/5108979.html>.
- [8] Yang Yuhang, Qu Xilong, Luo Yiping, Yang Aimin. Fabrication and characterization of $MgAl_2O_4$ thin films by sol-gel method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 216(514): 514-517.
- [9] Fu Qiyong, Xu Yucai, Du Yukou, Yang Ping. Preparation of high specific surface area $MgAl_2O_4$ spinel by a hydrothermal-Sol-Gel method[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(2): 499-503.
- [10] 张兆斌,余长春,沈师孔. 甲烷部分氧化制合成气的 La_2O_3 助 Ni/ $MgAl_2O_4$ 催化剂[J]. 催化学报, 2000, 21(1): 14-18.
- [11] 赵惠忠,葛山,张鑫,等. 共沉淀-真空冷冻干燥法制备纳米 $MgAl_2O_4$ 粉体[J]. 耐火材料, 2005, 39(3): 168-171.

收稿日期: 2013-03-17

(上接第 71 页)

物表面润湿效果。这是由于氧等离子体处理过程中溅射刻蚀作用使纤维表面粗糙度增加,同时在其表面引入了一些含氧的极性基团(羟基、羧基等),从而增加纳米铜颗粒与涤纶纤维间的相互作用力^[7],所以样品亲水性能明显改善。

3 氧等离子体预处理对样品拉伸性能影响

图 4 显示 1#、2#、3# 样品经、纬向断裂伸长力和断裂伸长率的变化。等离子处理前后,1#、2#、3# 样品纬向断裂伸长力、断裂伸长率几乎不变。2# 样基材未经预处理,表面镀铜后,织物经向断裂伸长力、断裂伸长率较 1# 涤纶原样有点增加,3# 样基材经氧等离子体预处理后,镀铜织物经向断裂伸长力、断裂伸长率相对于 2# 样,稍微有增加,说明基材经氧等离子体预处理,提高了镀铜织物拉伸性能。一方面由于氧等离子体处理明显增加纤维表面粗糙度,使得纱线间、纤维间内应力增加,当织物受外力作用拉伸断裂前,需较多的作用力来克服纱线间、纤维间内应力,导致镀铜织物断裂伸长力增加^[8],另一方面,氧等离子体预处理使纳米铜颗粒更能均匀致密地覆盖在纤维表面,这与图 2(b)结论一致,纤维与纱线之间粘合力得到提高,阻止纤维、纱线间相对运动,所以当外力作用于样品至拉伸断裂前,提高镀铜织物断裂伸长力。

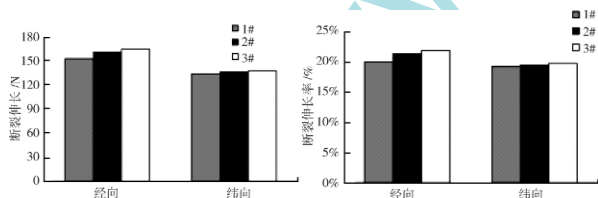


图 4 样品经、纬向断裂伸长力和断裂伸长率

4 结论

(1) 基材经氧等离子体预处理,涤纶纤维表面刻蚀明显,出现凹凸不平现象,纳米铜颗粒分布均匀致密地分布在纤维表面,使得纤维表面粗糙度、纳米铜颗粒大小均明显增加。

(2) 蒸馏水液滴在涤纶织物表面形成的接触角为 93.02° ,水滴状态近似于球形,表现为疏水性;但基材经氧等离子体处理后,镀层样品表面的接触角从 88.54° 明显降至 59.96° ,水滴形态由球形不润湿状态逐渐转为铺展的润湿状态,表明氧等离子体处理明显改善样品亲水性能。

(3) 2# 样基材未经氧等离子体预处理,镀铜织物经向断裂伸长力、伸长率较 1# 样有增加,3# 样基材经氧等离子体预处理后,镀铜织物经向断裂伸长力相对于 2# 样,又有增加,而纬向断裂强力、断裂伸长率几乎不变。

参考文献

- [1] Altman M S, Chung W F, He Z Q, et al. Quantum size effect in low energy electron diffraction of thin films[J]. Applied Surface Science, 2001, 15(169/170): 82-87.
- [2] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]上海:上海交通大学, 2008: 1-3.
- [3] 苏远,彭赛平,彭细毛. 等离子体处理丙纶纤维上染率的研究[J]. 化工时刊, 2007, 21(7): 26-28.
- [4] Yoony, Moon H S, Lyoo W S, et al. Super hydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 246-250.
- [5] 霍纯青,桑利军,陈强等. 等离子体处理提高金属镀层与有机基底附着力的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(4): 379-382.
- [6] 张春明. 常压等离子体处理对涤纶织物的颜料喷墨印花性能研究[D]无锡:江南大学, 2010: 57-59.
- [7] 王春莹. 聚酯低温等离子体表面改性及喷墨印花引用性能研究[D]无锡:江南大学, 2011: 68-69.
- [8] C. W. M. Yuen, S. Q. Jiang, C. W. Kan, et al. Influence of surface treatment on the electroless nickel plating of textile fabric[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(12): 5250-5257.

收稿日期: 2012-06-24