

涤纶基布磁控溅射铜膜及其电磁屏蔽性能

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, 江苏 盐城 224051; 2. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 以不同组织结构的涤纶织物为基材, 采用射频磁控溅射技术沉积纳米铜膜, 研究织物结构对金属薄膜表面形貌、粗糙度和晶态结构的影响, 并测试分析了表面磁控溅射纳米铜膜的涤纶织物电磁屏蔽性能。结果显示, 非织造布、纳米纤维膜表面沉积的纳米铜膜颗粒平均粒径及其表面的粗糙度值较大, Cu(111)晶面上结晶度较高; 在孔隙率较小且纤维紧密连接的非织造布表面沉积纳米铜膜, 其纤维表面形成连续导电网络, 表现出优良的屏蔽效果。

关键词: 功能性整理; 磁控溅射; 涤纶; 纳米铜膜; 电磁屏蔽

中图分类号: TS195.59 文献标识码: A 文章编号: 1000-4017(2013)16-0001-05

Structure of copper films on polyester fabrics by magnetron sputtering and its electromagnetic shielding properties

MENG Ling-ling^{1,2}, HUANG Xin-min¹, WEI Qu-fu²

(1. College of Textile & Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;
2. Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Nanoscale copper films are deposited onto the surface of polyester fabrics with different structures by RF magnetron sputtering technique. The influence of polyester fabric structures on the surface morphology, roughness, crystalline structure of copper films is investigated and the electromagnetic shielding properties of polyester fabrics sputtered nanoscale copper films are also analyzed. The experimental results show that nanoscale copper films deposited on the surface of the nonwoven fabric and nanofiber have larger average particle diameters and surface roughness, the degree of crystallinity on Cu(111) crystal plane is higher under the same sputtering process. The nonwoven fabric has the smallest porosity among other substrates for the close connection between the fibers, and presents excellent shielding effect after deposition of copper film on the fiber surface to form a continuous conductive network.

Key words: functional finish; magnetron sputtering; polyester; nanoscale copper film; electromagnetic shielding

0 引言

涤纶织物具有强度高、弹性好、刚性大、尺寸稳定性好和可混纺性好等优秀的物理机械指标, 其独特的性能和较低的成本, 被广泛应用于各个领域。纳米铜粒子尺寸小、有效面积大^[1], 具有表面效应、量子尺寸效应^[2]等特有的性能, 其在功能纺织材料上的应用, 主要是通过将各种纺织材料作为基体, 采用适当的制备技术将纳米铜以薄膜、粉末或原子状态与基体进行复合, 使其兼具基体强度高、透气性好, 以及纳米铜的导电、抗菌、抗静电、防紫外线、电磁屏蔽等性能^[3-10]。

纳米铜膜可以采用蒸镀、溅射、等离子体辅助化学气相沉积等方法制备^[11-13]。本研究采用射频磁控溅射法, 在纯涤纶机织布、针织布、纺粘非织造布和纳米纤维

膜等基材的表面溅射纳米铜薄膜。

目前, 鲜见以纺织材料为基材, 研究其表面磁控溅射纳米铜膜结构及电磁屏蔽性能的详细报道。本课题以不同组织结构的涤纶织物为基材, 在相同工艺条件下采用磁控溅射技术制备纳米铜薄膜, 并研究纳米铜膜表面形貌结构及表面磁控溅射纳米铜膜的涤纶织物电磁屏蔽性能。

1 试验部分

1.1 材料与设备

1.1.1 材料选择

99.999% 纯金属 Cu 靶, 直径为 100 mm(合肥科晶材料技术有限公司)

溅射用气体为高纯氩(99.999%)(无锡华盛气体有限公司)

基材为组织结构不同的涤纶织物, 分别为机织布、纺粘非织造布、针织布和纳米纤维膜, 基本参数如下:

机织布 220T 340 根/10 cm × 190 根/10 cm, 厚度 0.21 mm, 面密度 106 g/m²

收稿日期: 2013-06-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(NO. 2012AA030313) 教育部长江学者和创新团队发展计划(NO. IRT1135)。

作者简介: 孟灵灵(1980-), 女, 江苏盐城人, 讲师, 博士研究生。主要研究方向为功能纳米材料。

纺粘非织造布 厚度 0.15 mm ,面密度 100 g/m²

针织布 厚度 0.64 mm ,面密度 201 g/m²

纳米纤维膜 厚度 0.05 mm ,面密度 15 g/m²

1.1.2 设备和仪器

超声波清洁剂(SK3200 LH型,上海科导超声仪器有限公司),高真空多功能磁控溅射设备(JZCK-420B型,沈阳聚智科技有限公司),等离子体处理仪(HD-1A型,常州世泰等离子体技术有限公司),毛管流动孔隙仪(CFP-1100A型,美国PMI公司),冷场发射扫描电子显微镜(S-4800型,日本日立公司),CSPM4000型扫描探针显微镜(广州本原科技有限公司),RigakuD/Max-2500型X射线衍射仪(日本理学公司),E5061型网络分析仪(Agilent公司)

1.2 纳米铜膜制备

1.2.1 试样预处理

溅射前,将涤纶织物放入丙酮与蒸馏水以1:1混合的溶液中,用超声波洗涤器洗涤30 min,浸洗时用玻璃棒不时轻轻搅动,以去除基材底布表面的有机溶剂、灰尘等杂质,用清水反复漂洗干净,置于烘箱(约50℃)中烘干(约20 min),然后将试样装入样品袋,置于干燥皿,待用。

1.2.2 射频磁控溅射试验

采用低温射频磁控溅射法在涤纶表面沉积纳米铜薄膜。试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,靶材与基材之间距离设定为60 mm,样品架恒定转速为100 r/min,以保证铜颗粒均匀沉积在基材表面。试验时,先将反应室抽真空至0.5 mPa,以保证铜膜的纯度,然后再通入高纯氩(99.999%)溅射气体,预溅射5 min,以去除铜靶表面的杂质,氩气流量设为20 mL/min。在溅射功率120 W,气体压强0.2 Pa,镀膜时间60 min的条件下,制备纳米铜薄膜,基材温度为室温。

1.3 测试方法

1.3.1 孔径

采用毛管流动孔隙仪测定基底孔径及其分布,该仪器测试的孔径范围分大中小三种,本试验采用中孔进行测试。

1.3.2 形貌表征

采用日立S-4800型冷场发射扫描电子显微镜,放大3 000倍观察涤纶织物表面形貌。

采用扫描探针显微镜,表征纳米铜膜表面形貌。测定时采用接触模式,扫描频率为1.2 Hz,探针使用NSC11型,扫描范围为5 μm。

1.3.3 晶态结构表征

采用X射线衍射仪对涤纶织物表面纳米铜晶态结构及组成进行分析。

1.3.4 电磁屏蔽性能

采用网络分析仪测定表面磁控溅射纳米铜膜的涤纶织物屏蔽性能。测试设备兼有DN 1015A型同轴测试功能,特性阻抗50 Ω,标称电压驻波比<1.3,传输损耗小于1 dB,测试方法采用法兰同轴测试法。

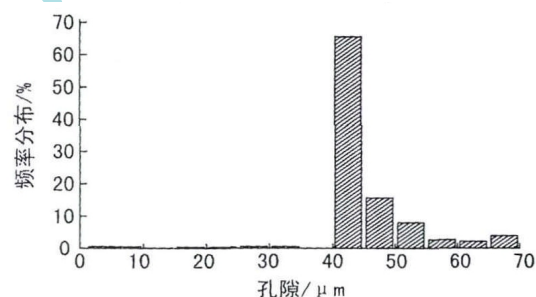
2 结果与讨论

2.1 涤纶织物孔隙大小分布及孔隙率

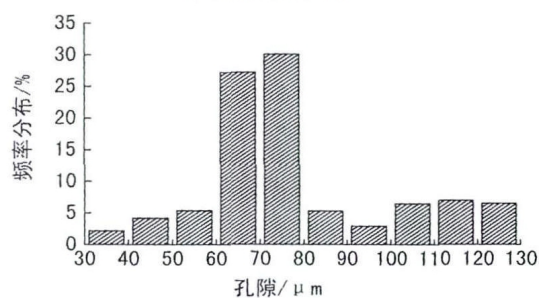
2.1.1 孔隙分布

测定4种不同组织结构涤纶织物的孔隙及分布,如图1所示。

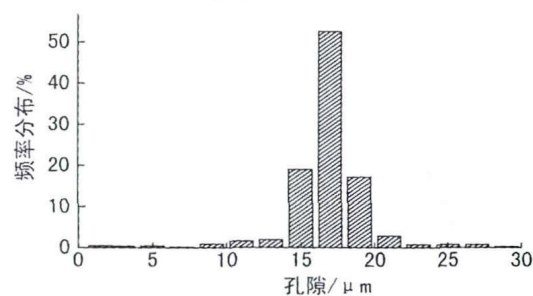
从图1看出,涤纶机织布孔径分布在40~60 μm之间,针织布孔径分布在60~100 μm之间,涤纶纺粘非织造布孔径分布在15~20 μm之间,PET纤维膜的孔径最小,其孔径绝大部分在8~10 μm之间。



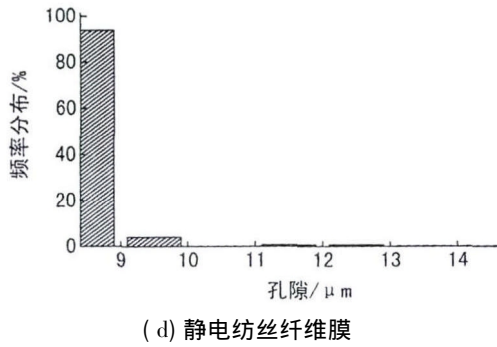
(a) 涤纶机织物



(b) 针织物



(c) 纺粘非织造布



(d) 静电纺丝纤维膜

图 1 不同组织结构涤纶织物的孔隙及其分布

Fig. 1 Pore size distribution of different fabrics

2.1.2 孔隙率

迄今,尚没有很好的设备来测定织物的孔隙率。试验主要通过孔隙率的计算公式得到孔隙率值。将以上四种组织结构不同的涤纶织物剪成 20 cm × 20 cm 的大小,称量,通过换算得出各织物单位面积质量,再用织物厚度仪对其厚度进行测定,然后分别根据式(1)计算得到孔隙率,不同组织结构涤纶织物的孔隙率,如表 1 所示。

$$n = \left(1 - \frac{m}{\rho \times \delta}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: n ——孔隙率/%

m ——纤维的面密度/(g · m⁻²)

ρ ——纤维密度/(g · m⁻³)

δ ——材料厚度/μm

表 1 不同组织结构涤纶织物的孔隙率

Table 1 Porosity of the substrates with different structures

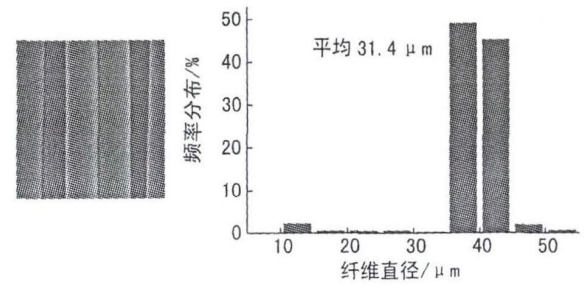
织物	涤纶纺粘非织造布	涤纶机织布	涤纶针织布	PET 纤维膜
面密度/(g · m ⁻²)	106	100	201	15
厚度/mm	0.21	0.15	1.38	0.05
密度/(g · cm ⁻³)	1.59	1.38	0.50	1.27
孔隙率/%	31.9	48.7	70.9	76.1

2.2 形貌分析

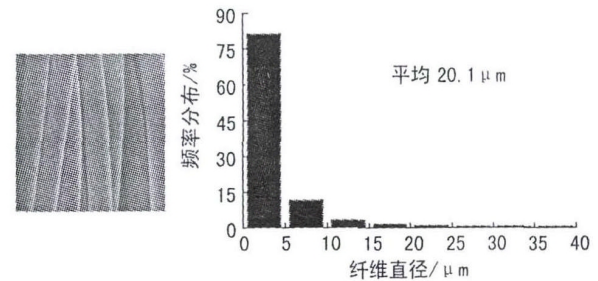
2.2.1 不同组织结构涤纶织物形貌

采用扫描电子显微镜放大 3 000 倍观察织物表面形貌,如图 2 所示。此外,用扫描电镜测定 50 根纤维直径,根据测定结果取其平均值,得出单根纤维直径的均值。四种不同组织结构的涤纶机织布、针织布、非织造布、纳米纤维膜的直径分布列示于图 2。

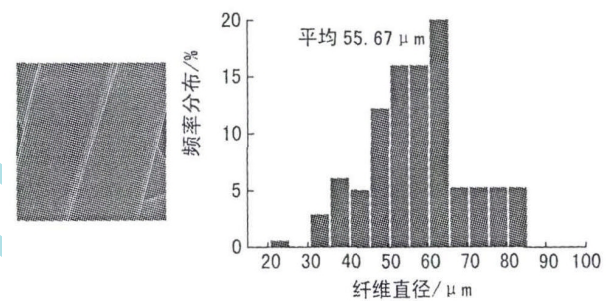
由图 2 织物表面形貌可看出,涤纶机织布表面虽有些起伏,但其独特的经纬纱交织结构使其整体较紧密、平整;涤纶针织物结构比较蓬松,表面较松散,高低起伏非常明显,延展性比较好;涤纶纺粘非织造布和静电纺纤维膜的结构较相似,都是以纤维为主体所形成



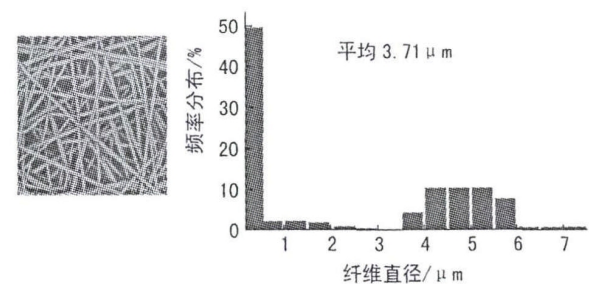
(a) 机织布



(b) 针织布



(c) 纺粘非织造布



(d) 纳米纤维膜

图 2 不同组织结构涤纶织物 SEM 形貌表征(放大 3 000 倍)

Fig. 2 The SEM photographs of polyester with different structure 的网状集合体,纤维间粘结更为紧密,没有明显规律。从平整性来看,针织物表面线圈起伏最大,平整性也最差。

由图 2 纤维直径分布知,非织造布纤维最粗,纳米纤维膜直径最细。机织布表面纤维直径和针织纤维直径较为接近,但针织布直径分布相对不均匀,大多数集中在 0 ~ 5 μm 之间。非织造布表面的纤维较粗,直径分布不均匀;纳米纤维膜较细,直径分布不均匀,绝大多数分布在 0 ~ 0.5 μm 之间。

2.2.2 涤纶织物表面磁控溅射纳米铜膜形貌表征

为分析纳米铜膜在不同组织结构涤纶基布表面的形貌,图3所示为不同结构涤纶织物表面磁控溅射纳米铜薄膜在原子力显微镜下的三维形貌图。样品制备的工艺条件相同,铜膜沉积时间均为60 min,氩气压强和溅射功率分别为0.2 Pa,120 W。通过CSPM4000原子力显微镜自带的后处理Image软件分析,测得图3中各织物纳米铜颗粒尺寸和表面粗糙度,见表2。

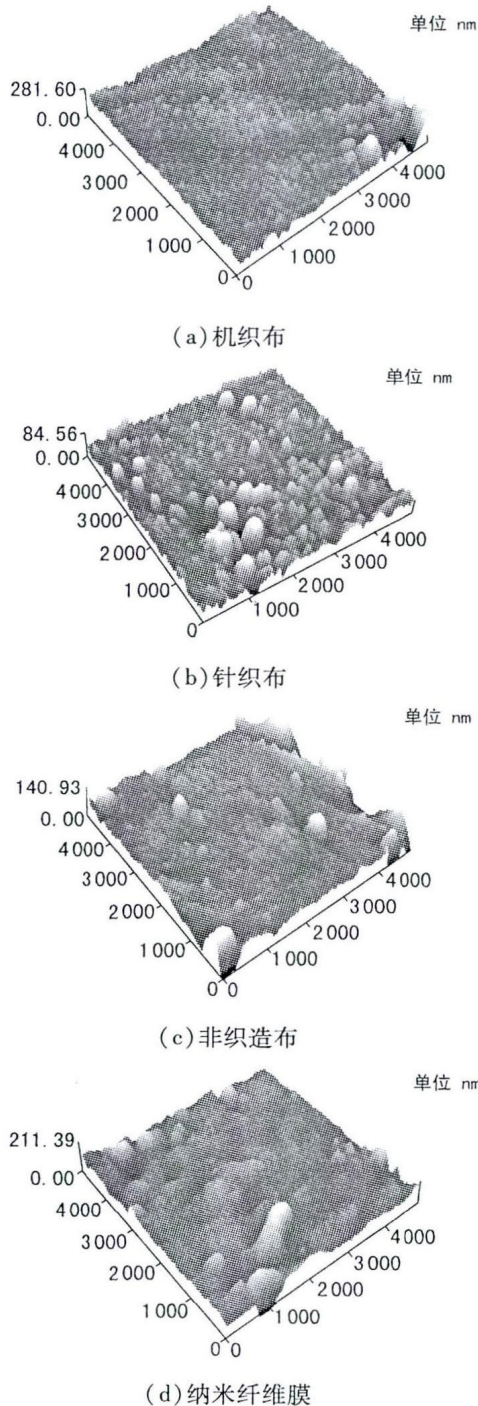


图3 涤纶织物表面磁控溅射纳米铜膜 AFM 形貌

Fig.3 AFM images of nanoscale copper films deposited on polyester fabrics

从图3可以看出,涤纶机织布和针织物表面溅射沉积的纳米铜膜颗粒分布较为均匀,呈细小岛状,颗粒直径比较小、排列比较规则,表面较为平整,粗糙度也较小;非织造布和纳米纤维膜表面溅射沉积的纳米铜膜虽呈岛状,但颗粒分布不均匀,局部颗粒较大,表面高低起伏明显,粗糙度较大,其中纳米纤维膜表面的纳米铜膜表面颗粒不规则程度最大,整体粗糙度最大。

表2 不同涤纶织物表面纳米铜颗粒尺寸和表面粗糙度(RMS)

Table 2 Particle size, RMS roughness of the nanocopper films deposited on polyester fibers

织物	颗粒大小/nm	均方根粗糙度/nm
机织布	132.3	14.40
针织布	114.5	9.41
非织造布	121.9	13.10
纳米纤维膜	146.4	15.60

2.3 晶态结构表征

图4所示的X射线衍射图为镀膜前涤纶原样图谱。通过在X射线衍射仪上对纯涤纶纺粘非织造布组分进行分析,图4中 2θ 在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 时,为聚酯纤维的衍射晶峰,不含有铜的衍射峰。在以下各个谱图中 $2\theta = 15^\circ \sim 25^\circ$ 时的峰均为聚酯纤维的衍射峰。

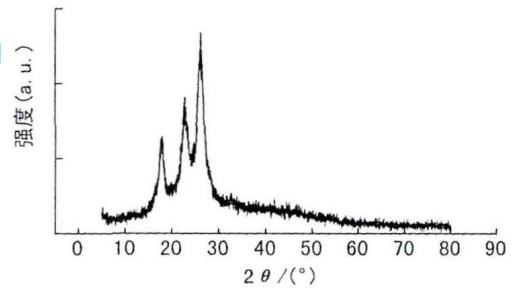


图4 涤纶织物的 XRD 谱图

Fig.4 XRD pattern of polyester fabric

图5为不同组织结构涤纶织物表面磁控溅射纳米铜膜样品的XRD谱图。样品制备的工艺条件相同,铜膜沉积时间均为60 min,氩气压强和溅射功率分别为0.2 Pa,120 W。

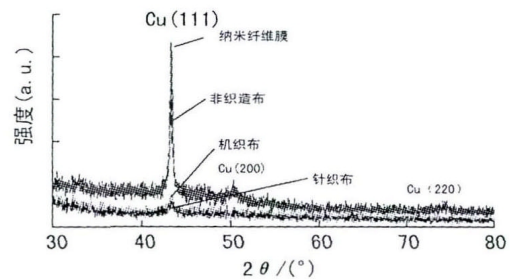


图5 不同组织结构涤纶织物表面镀膜样品 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of copper-coated polyester fabrics with different structures

从图5可看出4个样品均在 43.3° 附近出现铜的

(111)晶面衍射峰。涤纶机织布、针织布表面的Cu(111)面衍射峰很弱,表明此时铜膜结晶不理想;非织造布、纳米纤维表面Cu(111)晶面上衍射峰明显较强,可见铜的结晶度较高,在Cu(200)及(220)晶面上出现明显衍射峰。结合图3分析,非织造布和纳米纤维表面沉积的纳米铜膜颗粒平均粒径及其表面的粗糙度值较大,进一步说明Cu(111)晶面结晶度较高。

2.4 电磁屏蔽性能

图6是不同组织结构涤纶织物表面磁控溅射铜膜后屏蔽性能(SE)随频率变化曲线图。溅射镀铜时间均为60 min。

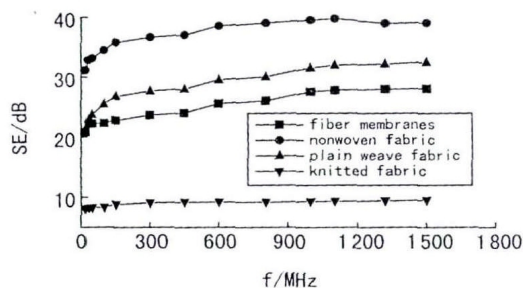


图6 不同组织结构涤纶织物表面镀铜样品屏蔽性能

Fig.6 Shielding effectiveness of different substrates sputtered copper films

由图6知,涤纶非织造布表面溅射纳米铜膜后,在30 MHz~1.5 GHz频率范围表现出较优良的屏蔽性能,SE达到30~40 dB。针织物表面由圈状纱线组成,并且线圈之间较疏松,纤维间连接杂乱,表面溅射纳米铜膜后,铜粒子难以在纤维表面形成连续的导电通道,所以溅射镀铜针织物屏蔽性能较差。

非织造布表面溅射纳米铜膜表现出较优良的屏蔽效果。针织布由于孔隙尺寸分布相对不均匀,其疏松的织物结构可能会造成截止频率变化,导致部分电磁波通过;另一方面针织布表面经纬纱间孔隙较大,会引起反射份额减小。根据以上分析,织物选择结构比较致密的非织造布,表面溅射纳米铜膜后,有利于抑制电磁波从织物表面孔隙通过,还可以减小反射份额。

3 结论

在溅射工艺相同的条件下,涤纶机织布、针织布表面纳米铜膜颗粒分布较均匀,平均粒径及表面粗糙度较小,Cu(111)面衍射峰很弱,表明铜膜结晶很差;非织造布、纳米纤维表面铜在(111)晶面上的衍射峰明显较强,铜的结晶度较高,在Cu(200)及(220)晶面上出现衍射峰;涤纶纺粘非织造布、纳米纤维膜表面较光滑,纤维之间紧密连接,沉积纳米铜膜后,纤维表面形成连续导电网络,所以电磁屏蔽性能较好。由于针织

布表面纤维连接较松散,结构粗糙,表面沉积纳米铜膜后,纤维之间难以形成导电通道,因此屏蔽性能差。



参考文献:

- [1] FAN Donghua. Synthesis, characterization and optical properties of Zinc Oxide nanostructures [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2008: 1-3.
- [2] 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.
- [3] WEI Q, XU Q, CAI Y, et al. Evaluation of the interfacial bonding between fibrous substrate and sputter coated copper [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(19): 4673-4680.
- [4] CHEN Wenxing, Du Lijuan, Yao Yuyuan. Study on electromagnetic shielding fabric prepared by magnetron sputtering [J]. Vacuum Science and Technology, 2007, 27(3): 264-268.
- [5] 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, 34(6): 10-11.
- [6] DENG Bingyao, YAN Xiong, WEI Qufu. Preparation and conductivity of the nonwovens deposited with nanostructured aluminum thin films [J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(11): 44-46.
- [7] Liu H D, Zhao Y P, Ramanath G, et al. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (<40nm) Cu films [J]. Thin Solid Films, 2001, 384(1): 151-156.
- [8] Savaloni H, Babaei F, Song S, et al. Characteristics of sculptured Cu thin films and their optical properties as a function of deposition rate [J]. Appl Surf Sci, 2009, 255(18): 8041-8047.
- [9] 徐晓峰, 陈小立, 郭玉良, 等. 磁控溅射法研制防紫外纳米铝膜涤纶织物 [J]. 印染, 2007, 33(12): 10-12, 15.
- [10] 赵晓燕, 王鸿博, 高卫东, 等. 磁控溅射法研制稀土激活TiO₂抗菌材料 [J]. 印染, 2007, 33(20): 5-8.
- [11] KIRKPATRICK S. Percolation and conduction [J]. Rev Mod Phys, 1973, 45(4): 574.
- [12] LAST B J, THOULES D J. Percolation theory and electrical conductivity [J]. Phys Rev Lett, 1971, 27(25): 1719.
- [13] SHANTE V K S, KIRKPATRICK S. An introduction to percolation theory [J]. Adv Phys, 1971, 20: 325.

合理使用资源
造福子孙后代

· 公益广告 ·