

文章编号:1673-2812(2014)06-0848-05

磁控溅射工艺参数对涤纶机织物基纳米金属薄膜抗静电性能的影响

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, 江苏 无锡 214122; 2. 闽江学院服装与艺术工程学院, 福建 福州 350121)

【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, 利用扫描电镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察纳米金属薄膜的表面形貌, 通过分别改变磁控溅射工艺参数溅射时间、溅射功率和气体压强, 研究其对试样抗静电性能的影响。实验结果表明, 溅射时间和溅射功率对镀金属薄膜试样的抗静电性能均影响较大, 而气体压强影响相对较小。溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1.6Pa 工艺条件下, 镀 Cu 膜试样的抗静电性能最好; 溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1Pa 或 1.6Pa 工艺条件下, 镀 Ag 膜试样的抗静电性能最好, 而且镀 Ag 比镀 Cu 薄膜试样的抗静电性能更优异。

【关键词】 磁控溅射; 涤纶机织物; 纳米金属薄膜; 抗静电性能

中图分类号: TS190.6

文献标识码: A

Influence of Process Parameters on Antistatic Property of Metal Thin Film by Magnetron Sputtering on Polyester Fabric

YUAN Xiao-hong^{1,2}, WEI Qu-fu¹, CHEN Dong-sheng², XU Wen-zheng¹

(1. Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Clothing and Design Faculty, Minjiang University, Fuzhou 350121, China)

【Abstract】 Nanoscale metal thin films were deposited on polyester fabric by magnetron sputtering at room temperature. The surface morphology of the nanoscale metal thin films was observed using scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM). Antistatic properties of the films prepared by changing one of sputtering process parameters, such as sputtering time, sputtering power or gas pressure re investigated. The results of the experiments show that the antistatic property of nanoscale metal thin films is greatly influenced by the sputtering time and sputtering power, and is slightly affected by the gas pressure. The samples coated with copper films in the condition of 40min of sputtering time, 120W of sputtering power and 1.6Pa of gas pressure gives excellent antistatic property; and the samples coated with silver films in the condition of 1 Pa or 1.6Pa of gas pressure otherwise the same as above show a high antistatic property, is actually better than that of the sample coated with copper.

【Key words】 magnetron sputtering; polyester weave fabric; nanoscale metal thin films; antistatic properties

1 引言

纺织品大多数属于电的不良导体, 在生产加工或

使用过程中均容易产生静电, 对生产、生活造成很大的危害^[1-4]。为了避免静电的危害, 开发抗静电纺织品越来越受到人们的关注。目前, 抗静电纺织品主要采用以下三种方法: 一是采用抗静电整理剂对织物进行整

收稿日期: 2014-03-05; 修订日期: 2014-06-30

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(2012AA030313), 福建省教育厅科技计划资助项目(JA13260)

作者简介: 袁小红(1981-), 女, 陕西渭南人, 副教授, 博士研究生, 研究方向为纳米功能材料, E-mail: yxhong1981_2004@126.com。

理,该法对环境湿度依赖性强,功能耐久性较差,且对舒适性有较大影响;二是通过对纤维材料进行共混、共聚和接枝改性改变纤维的吸湿能力,从而达到改善静电性能的目的。该法对环境依赖性强,在相对湿度较低的干燥环境中很难达到所要求的效果;三是以导电纤维(如金属纤维、碳纤维、有机导电纤维等)为功能组分,采用混纺、复合、交捻、交织等方法织入织物,通过导电纤维的导电、电晕放电来达到防静电效果,并通过功能组分用量的控制,获得满足不同防静电要求的产品^[5]。该法功能耐久性好且不依赖环境温度,但纺纱困难、染色受限且舒适性较差。

以纺织品为基材的磁控溅射技术是目前应用十分广泛的薄膜沉积技术,可用于开发抗静电材料、导电材料、电磁屏蔽材料、抗菌材料和纤维传感器等^[6-14]。采用磁控溅射技术在纺织品上镀纳米金属薄膜,薄膜与纺织品结合好、薄膜纯度高,成膜均匀,溅射工艺可重复,可改善织物性能,且无三废处理问题,绿色环保,是一种适宜于纺织材料低温沉积、清洁有效的表面加工方法^[15]。

本文采用低温磁控溅射技术,以涤纶机织物为基材,选择 Ag 和 Cu 金属靶材进行溅射,在织物表面形成纳米金属薄膜,分析了气体压强、溅射功率、溅射时间等磁控溅射参数对纳米金属薄膜抗静电性能的影响。

2 实验部分

2.1 实验材料

2.1.1 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,放入丙酮与蒸馏水以 1:1 混合的溶液中浸洗,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。

2.1.2 靶材 采用纯度为 99.99% 的铜(Cu)靶和银(Ag)靶。

2.2 纳米金属薄膜的制备

本实验采用 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地附着在基材上,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、溅射时间作为正交实验的因素,进行三因素正交实验,因素水平表见表 1 所示。

2.3 纳米金属薄膜的表面分析

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜(日本 JEOL 电子

表 1 磁控溅射实验因素水平表

Table 1 Table of factors and levels for the magnetron sputtering process

Level	Sputtering time/min	Sputtering power/w	Gas pressure/Pa
1	10	60	0.6
2	20	80	0.8
3	30	100	1
4	40	120	1.6

株式会社,样品经真空镀膜机喷镀铂金 1min)观察分析样品镀膜前后的表面形貌。

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,观察纳米金属薄膜的表面颗粒尺寸。

2.4 静电性能测试

依据 GB/T12703.1-2008《纺织品 静电性能的评定 第 1 部分:静电压半衰期》,采用 H0110/V1 型织物静电衰减测试仪(日本大荣科学精器制作所)对试样的抗静电性能进行测试。实验测试原理是使试样在高压静电场中带电至稳定后断开高压电源使其电压通过接地金属台自然衰减,测定静电压值及其衰减至初始值一半所需要的时间。加压电压为 10kV,静电性能的评定指标为高压断开瞬间静电压(V)和静电压半衰期(s)。

测试前先将试样在温度 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、湿度 $(35 \pm 5)\%$ 实验环境下放置 24h 进行调湿,然后随机裁取试样 3 块,每块试样尺寸为 $4.5\text{cm} \times 4.5\text{cm}$,分别进行测试,最后取其平均值。

3 结果与讨论

3.1 纳米金属薄膜的 SEM 分析

采用扫描电镜表征镀纳米金属膜前后涤纶机织物的表面形貌,结果如图 1 所示。

图 1(a)为涤纶机织物原样的 SEM 图,由图中可以看出,涤纶纤维表面光滑,基本没有颗粒存在;图 1(b)和图 1(c)分别为在溅射时间 30min,溅射功率 80W,气体压强 1.6Pa 的工艺参数下,涤纶机织物表面沉积纳米金属 Cu 薄膜和金属 Ag 薄膜的 SEM 图,从图中可以明显看出,涤纶纤维表面排列了均匀、致密且尺寸比较接近的颗粒,说明纳米金属颗粒已经在纤维表面沉积,且形成了相对均匀、致密的薄膜。

3.2 纳米金属薄膜的 AFM 分析

采用原子力显微镜表征涤纶机织物镀纳米金属膜的表面形貌,结果如图 2 所示。

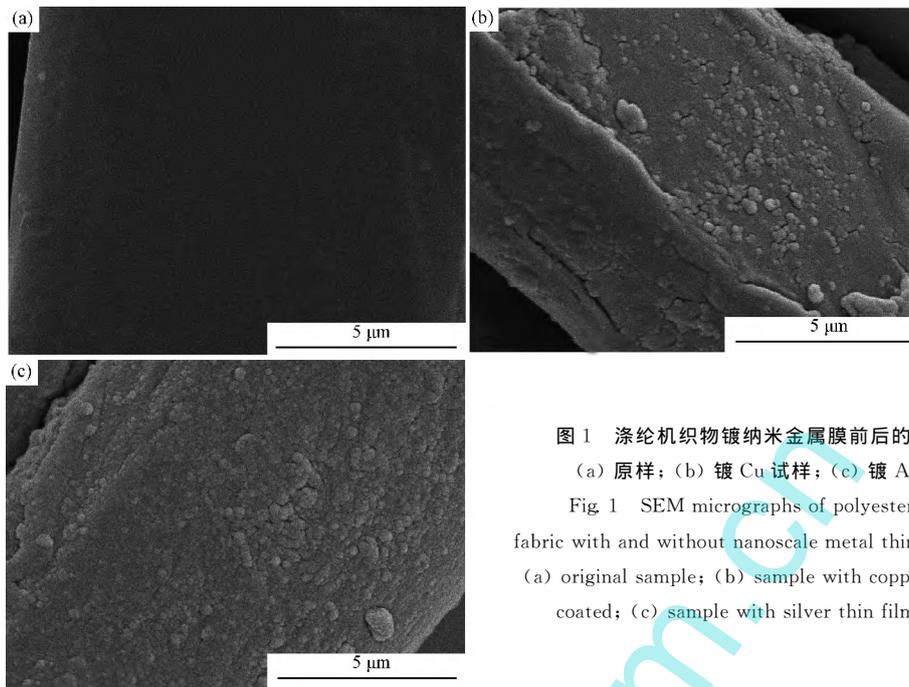


图 1 涤纶机织物镀纳米金属膜前后的 SEM 图

(a) 原样; (b) 镀 Cu 试样; (c) 镀 Ag 试样

Fig. 1 SEM micrographs of polyester weave fabric with and without nanoscale metal thin films coated (a) original sample; (b) sample with copper thin films coated; (c) sample with silver thin films coated

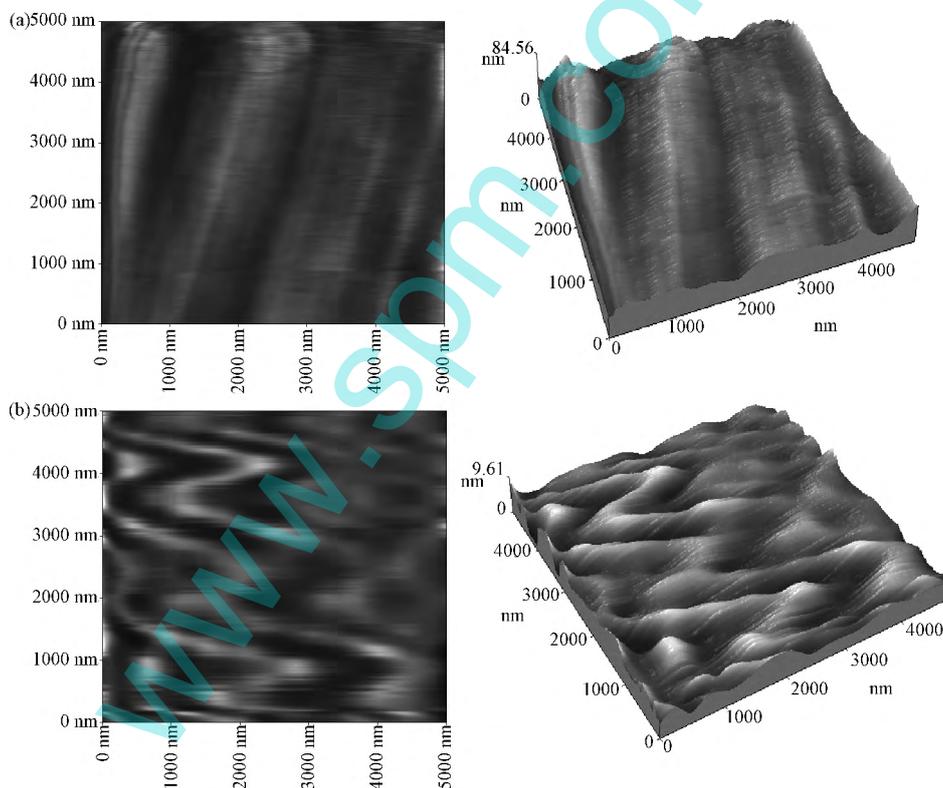


图 2 涤纶机织物镀纳米金属膜的 AFM 图 (a) 镀 Cu 试样; (b) 镀 Ag 试样

Fig. 2 AFM photos of polyester weave fabric with nanoscale metal thin films coated

(a) sample with copper thin films coated; (b) sample with silver thin films coated

图 2(a)和图 2(b)分别为在溅射时间 30min, 溅射功率 80W, 气体压强 1.6Pa 的工艺参数下, 在涤纶机织物表面溅射纳米金属 Cu 薄膜和金属 Ag 薄膜的二维和三维 AFM 图, 从图中可以明显看出, 涤纶纤维表面沉积了均匀、致密且尺寸比较接近的纳米金属颗粒;

通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析, 测得纳米 Cu 膜颗粒的平均直径为 150nm; 纳米 Ag 膜颗粒的平均直径为 93nm, 说明在同等工艺条件下, 溅射 Ag 膜比溅射 Cu 膜颗粒平均直径小, 结果与 SEM 吻合。

3.3 溅射金属 Cu 试样的抗静电性能

不同磁控溅射工艺参数下溅射金属 Cu 的抗静电性能测试结果见表 2 所示。

表 2 溅射金属 Cu 试样的抗静电性能实验方案及实验结果分析

Table 2 Antistatic properties and analysis of samples with copper thin films coated

Experimental sample No.	Sputtering time/min	Sputtering power/w	Gas pressure /Pa	Static half period/s	Instantaneous electrostatic voltage/V
1#	10	60	0.6	77.3	1950
2#	10	80	0.8	24.0	1870
3#	10	100	1	7.1	1750
4#	10	120	1.6	5.0	1600
5#	20	60	0.8	31.1	2000
6#	20	80	0.6	14.7	1670
7#	20	100	1.6	10.2	1670
8#	20	120	1	9.4	1690
9#	30	60	1	26.3	1820
10#	30	80	1.6	15.3	1810
11#	30	100	0.6	0.7	1310
12#	30	120	0.8	2.0	1490
13#	40	60	1.6	11.4	1950
14#	40	80	1	2.7	1580
15#	40	100	0.8	3.7	1380
16#	40	120	0.6	1.7	1240
Static half period/s	k1	28.4	37	23.6	
	k2	16.4	14.2	15.2	
	k3	11.1	5.4	11.4	
	k4	4.9	4.5	10.5	
	Range	23.5	32.5	13.1	
Instantaneous electrostatic voltage/V	k1	1793	1930	1543	
	k2	1758	1733	1685	
	k3	1608	1528	1710	
	k4	1538	1505	1758	
	Range	255	425	215	

静电电压半衰期反映的是蓄积在材料表面的静电消散的快慢程度,其值越小,说明电荷逃逸得越快,试样的抗静电性能越好。高压断开瞬间静电电压反映的是静电蓄积在材料表面的难易程度,其值越小,说明电荷越难在材料表面蓄积,试样的抗静电性能也就越好。由表 2 可以看出,气体压强、溅射功率、溅射时间对试样的抗静电性能均影响较大,其中溅射功率影响最大,其次是溅射时间,气体压强影响相对最小。通过分析可以看出,最佳溅射金属 Cu 的工艺参数为溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1.6 Pa,在此工艺条件下试样的抗静电性能最好。

根据 GB/T12703.1-2008,半衰期技术要求见表 3 所示。

表 3 半衰期技术要求

Table 3 Technical requirements of static half period

Grade	Requirements
A	≤2.0s
B	≤5.0s
C	≤15.0s

由表 3 可知,试样编号为 3#、6#、7#、8#、13# 均达到 C 级要求,4#、14#、15# 达到 B 级要求,11#、12#、16# 达到 A 级要求,其余样品均超过 C 级要求,说明其抗静电性能较差。

3.4 溅射金属 Ag 试样的抗静电性能

不同磁控溅射工艺参数下溅射金属 Ag 的抗静电性能测试结果见表 4 所示。

表 4 溅射金属 Ag 试样的抗静电性能实验方案及实验结果分析

Table 4 Antistatic properties and analysis of samples with silver thin films coated

Experimental sample No.	Sputtering time/min	Sputtering power/w	Gas pressure /Pa	Static half period/s	Instantaneous electrostatic voltage/V
1#	10	60	0.6	5.9	1670
2#	10	80	0.8	3.1	1410
3#	10	100	1	0.3	1100
4#	10	120	1.6	0.4	1130
5#	20	60	0.8	0.8	1400
6#	20	80	0.6	0.1	400
7#	20	100	1.6	0.1	560
8#	20	120	1	0	0
9#	30	60	1	0.2	1040
10#	30	80	1.6	0.1	580
11#	30	100	0.6	0.1	30
12#	30	120	0.8	0	0
13#	40	60	1.6	0.1	930
14#	40	80	1	0.1	20
15#	40	100	0.8	0	0
16#	40	120	0.6	0	0
Static half period/s	k1	2.2	1.8	1.5	
	k2	0.3	0.9	1.0	
	k3	0.1	0.1	0.2	
	k4	0.1	0.1	0.2	
	Range	2.1	1.7	1.3	
Instantaneous electrostatic voltage/V	k1	1328	1260	525	
	k2	590	603	703	
	k3	413	423	540	
	k4	238	283	800	
	Range	1090	1177	275	

由表 4 可以看出,溅射 Ag 膜的工艺参数气体压强、溅射功率、溅射时间对试样的静电电压半衰期影响程度为:溅射时间>溅射功率>气体压强,而对高压离开瞬间静电电压影响程度为:溅射功率>溅射时间>气体压强,总的来说溅射时间和溅射功率对镀银膜试样的抗静电性能影响均较大,而气体压强影响相对较小。通过分析可以看出,溅射金属 Ag 膜的试样抗静电性能均较好,在溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1Pa 或 1.6 Pa 工艺条件下,试样的抗静电性能最好。此外,由表 3 可知,镀 Ag 的试样除 1#(C 级)、2#(B 级)外均达到 A 级要求,具有很好的抗静电性能,且镀 Ag 的 8#、12#、15#、16#,半衰期均为 0s。通过分析比较表 2 和表 4 可以看出,在涤纶机织物上

镀 Ag 比镀 Cu 薄膜的抗静电性能更为优异。

4 结 论

1. 磁控溅射工艺参数气体压强、溅射功率、溅射时间对镀金属薄膜试样的抗静电性能均影响较大,对于镀金属 Cu 膜,溅射功率影响最大,其次是溅射时间,气体压强影响相对最小。最佳溅射金属 Cu 的工艺参数为溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1.6Pa,在此工艺条件下试样的抗静电性能最好。

2. 溅射时间和溅射功率对镀 Ag 膜试样的抗静电性能影响均较大,而气体压强影响相对较小。溅射时间 40min、溅射功率 120W、气体压强 1Pa 或 1.6Pa 工艺条件下,镀 Ag 膜试样的抗静电性能最好。

3. 在涤纶机织物上采用磁控溅射技术镀 Ag 比镀 Cu 薄膜的抗静电性能更优异。

参 考 文 献

[1] 戴晴. 抗静电织物及其抗静电性能测试方法[J]. 中国纤检, 2008, (8):44~46.

[2] 王颖, 廉志军. 安全生产应急救援防护服抗静电性能检测方法的分析[J]. 纺织导报, 2009, (7):129~130.

[3] 王敏. 八种单组分散剂抗静电性能比较[J]. 中国纤检, 2012, (11):59~61.

[4] 张海霞, 张喜昌. 织物静电性能的测试与分析[J]. 河南工程学院学报(自然科学版), 2013, 25(3):1~4.

[5] 敖利民, 权全. 镀银纤维含量与分布对织物静电性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2012, 40(6):29~32.

[6] 高秋瑾, 彭程, 王鸿博, 等. 丝织物纳米结构银膜形貌及抗菌性能研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(5):75~77.

[7] Banchi L. New trends in technical textiles[J]. Rivista Della Technologie, 2001, (3):62~69.

[8] Dowling D P, Betts A J. Anti-bacterial silver coating exhibiting enhanced activity through the addition of platinum[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163:637~640.

[9] Hum A P J. Fabric area network—a new wireless communications infrastructure to enable ubiquitous networking and sensing on intelligent clothing[J]. Comput Networks, 2001, 35(4):391~399.

[10] J Scholz, G Nocke, F Hollstein, et al. Investigation on Fabrics Coated with Precious Metals Using the Magnetron Sputter Technique with Regard to Their Anti-microbial Properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, (192):252~256.

[11] S X Jiang, W F Qin. Surface Functionlization of Nanostructured Silver-coated Polyester Fabric by Magnetron Sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, (204):3662~3667.

[12] C Charton, M Fahland. Electrical Properties of Ag films on Polyethylene Terephthalate Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2004, (449):100~104.

[13] 洪剑寒, 王鸿博, 魏取福, 等. 磁控溅射制备纳米银膜的 AFM 分析和导电性能[J]. 纺织学报, 2006, 27(9):14~17.

[14] 洪剑寒, 王鸿博. 非织造布磁控溅射镀银的导电和抗紫外线性能[J]. 印染, 2008, (6):10~12.

[15] 许凤凤, 魏取福, 孟灵灵. 非织造基磁控溅射纳米银薄膜导电性能的研究[J]. 化工新型材料, 2012, 40(6):105~107.

(上接第 875 页)

[3] Klein S M, Manoharan V N, Pine D J, Lange F F. Preparation of monodisperse PMMA microspheres in nonpolar solvents by dispersion polymerization with a macromonomeric stabilizer[J]. Colloid and Polymer Science, 2003, 282(1): 7~13.

[4] 唐敏锋, 范晓东. 苯乙烯无皂乳液聚合粒子增长及分布的演变机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 73~76.

[5] 朱雯, 黄芳婷, 董观秀, 张明. 分散聚合法制备粒径可控的单分散聚苯乙烯微球[J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30(4): 595~599.

[6] 朱雯, 黄芳婷, 董观秀, 张明. 无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯微球[J]. 功能材料, 2012, 43(6): 775~778.

[7] Chiu T P, Don T M. Thermal degradation behavior of PMMA synthesized by emulsifier-free emulsion polymerization with a $\text{Cu}^{2+}/\text{HSO}_3^-$ redox system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 111(1): 388~395.

[8] 包建军, 张爱民. 微波聚合制备单分散, 超细聚甲基丙烯酸甲酯微球[J]. 功能高分子学报, 2003, 16(1): 59~61.

[9] 麻明友. 偶氮二异丁基盐酸脒引发甲基丙烯酸甲酯微球的无皂乳液聚合[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(6): 871~873.

[10] Fitch R M. The homogeneous nucleation of polymer colloids[J]. British Polymer Journal, 1973, 5(6): 467~483.

[11] Goodall A R, Wilkinson M C, Hearn J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems[J]. Journal of polymer science: Polymer chemistry edition, 1977, 15: 2193~2218.

[12] 张茂根, 翁志学, 黄志明, 潘祖仁. 无皂乳液聚合中单分散粒子的形成过程[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(9): 1518~1521.

[13] 胡汝根, 袁薇珍. PMMA 超细粉体的发展与应用[J]. 化工新型材料, 1995, 6: 5~7.

[14] Yamada Y, Sakamoto T, Gu S, Konno M. Soap-free synthesis for producing highly monodisperse, micrometer-sized polystyrene particles up to 6 μm [J]. Journal of colloid and interface science, 2005, 281(1): 249~252.