

# PET 基纳米 Ag 薄膜形貌与导电及电磁屏蔽性能的分形表征

王鸿博, 赵晓燕, 魏取福, 高卫东

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**采用磁控溅射法在 PET 非织造布上制备了不同厚度的纳米结构 Ag 薄膜,用高度相关函数法对薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图像进行分形维计算,用 AFM 分析不同厚度纳米结构 Ag 薄膜形貌及粒径的变化;用网络测试仪测试了不同厚度样品的电磁屏蔽效能。结果表明,随着薄膜厚度的增加,薄膜表面质量提高,分形维增大;电磁屏蔽效能也随分形维的增大而增加。可以认为,分形维能有效地表征薄膜的表面形貌,分形维与导电及屏蔽效能存在明显的对应关系,并可以用分形维优化磁控溅射的工艺条件。

**关键词:**分形;纳米银薄膜;表面形貌;屏蔽效能;磁控溅射

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555 (2008) 11-0119-03

以纺织材料作为基材沉积纳米 Ag 薄膜可制得理想的功能纺织材料。纺织材料表面纳米银镀层功能化,可用于开发纤维太阳能电池、纺织电磁波屏蔽、纤维传感器、抗菌纺织面料和医用敷料等<sup>[1~5]</sup>。目前国内外制备纳米 Ag 薄膜的方法有溶胶-凝胶法、CVD 法、溅射法等。溶胶-凝胶法制备纳米 Ag 薄膜,工艺简单易行,但薄膜不够均匀、致密,附着力差,膜层容易脱落,难以适应循环应用。化学镀层技术<sup>[5]</sup>也被用来在纺织材料表面沉积银镀层,但化学镀层是在反应液中进行,会产生加工污染。而用磁控溅射法制备薄膜,膜层均匀、致密,性能优良,薄膜与基材附着牢靠,因此在导电、抗静电、防辐射、抗菌等方面的应用有着明显的优势。本文以 PET 非织造布表面沉积纳米 Ag 薄膜形貌的原子力显微镜 (AFM) 图像进行分形维计算,重点研究分形维数与薄膜形貌、薄膜颗粒直径、方块电阻和电磁屏蔽效能之间的联系。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

涤纶非织造布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ), 制备成外径 115mm、内径 12mm 的圆环状试样; JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备 (沈阳聚智科技公司); CSPM4000 原子力显微镜 (广州本原科技公司); SX-1934 四探针测试仪 (苏州百神科技公司); 8753ES 矢量网络分析仪 (Agilent 公司)。

### 1.2 基材的预处理及纳米银薄膜的制备

为提高银膜在基材表面的附着性能, 基材采用丙酮结合超声波进行清洗。

在磁控溅射仪中用高纯金属 Ag 靶材, 对 PET 纺粘非织造布基材沉积 Ag 薄膜, 靶与衬底间距为 60mm。制备试样的条件: 功率 120 W、溅射气压为 3Pa; 工作气体为 Ar, 气流速度 20SCCM; 溅射电压 600V、电流 0.35A。

### 1.3 薄膜形貌表征及性能测试

薄膜形貌用原子力显微镜表征; 薄膜方块电阻用四探针测试仪测试; 薄膜电磁屏蔽效能测试依据 ASTM D4935-99 进行, 材料屏蔽效

收稿日期: 2007-08-08; 修订日期: 2007-10-30

基金项目: 教育部博士点专项基金项目 (20060295005); 生态纺织教育部重点实验室开放基金 (LET0618)

联系人: 王鸿博, 主要从事功能纺织材料研究, E-mail: wxwan\_ghb@163.com

能(SE)由下式得出:

$$SE(\text{dB}) = 10 \lg(P_1/P_2) \quad (1)$$

或  $SE(\text{dB}) = 20 \lg(V_1/V_2)$

式中:  $SE$  ——屏蔽效能, 单位 dB;  $P_1$  ——有屏蔽材料时的接收功率(W);  $P_2$  ——无屏蔽材料时的接收功率(W);  $V_1$  ——有屏蔽材料时的接收电压(V);  $V_2$  ——无屏蔽材料时的接收电压(V)。

#### 1.4 分形维计算

自 Yehoda 和 Messier 等人<sup>[6]</sup> 证明薄膜表面具有分形特征以来, 分形学已经成为研究薄膜表面形貌的重要工具。目前, 分形理论研究薄膜表面形貌的主要工具有扫描电镜(SEM)<sup>[7]</sup>, X 射线仪<sup>[8]</sup>, 扫描探针显微镜(SPM)<sup>[9]</sup> 等。在分形维计算方法中, 高度相关函数法由于适合计算具有自仿射分形特征的薄膜表面, 且物理意义明确, 分形维计算简单, 表征直观, 因此得到越来越多的应用。所有的粗糙表面在垂直方向均表现波动性, 可利用表面粗糙度定性描述波动特征。表面粗糙度  $W(r)$  为表面高度  $z(r)$  变化的均方差, 即:

$$W(r) = \langle [z(r) - \langle z \rangle]^2 \rangle^{1/2} \quad (2)$$

这里  $z(r)$  为  $r(x, y)$  坐标位置处的表面高度,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ , 符号  $\langle \rangle$  表示求平均。通过式(2)看出, 表面粗糙度  $W(r)$  描述了表面

在垂直方向的随机波动程度。为了描述表面上相距为  $r$  的两个点之间的关系, 定义一个高度-高度相关函数:

$$G(r) = \langle [z(r) - z(0)]^2 \rangle \quad (3)$$

对于一个自仿射分形结构, 高度-高度相关函数具有下列关系式:

$$G(r) = \begin{cases} r^{2a} & (r \ll \lambda) \\ 2W^2(r) & (r \gg \lambda) \end{cases} \quad (4)$$

式中:  $\lambda$  ——与表面平行的相关长度,  $a$  ——表面粗糙度指数。分形维数  $D$  与  $a$  之间关系为  $D = d - a$ , 其中  $d$  为欧式空间维数, 对于薄膜表面来说  $d = 3$ 。根据式(4)可知, 当  $r \ll \lambda$  时, 薄膜表面表现出标度不变性,  $G(r)$  与  $r$  成幂律关系。因此只要能求出不同  $r$  下的高度-高度相关函数  $G(r)$ , 就可以通过  $\ln G(r) - \ln(r)$  的直线斜率  $2a$  计算出分形维数  $D$ 。Tab. 1 给出了不同厚度薄膜的有关性能及分形维数。

Tab.1 Properties and fractal of silver film with different thicknesses

Thickness (nm)	25	50	75	100
Average Diameter (nm)	47.9	56	62.4	65.5
Square resistance (m)		1531	642	455
Shielding Effectiveness (dB (1200 MHz))	3.5	23.6	25.3	29.8
Fractal	2.31	2.39	2.44	2.48

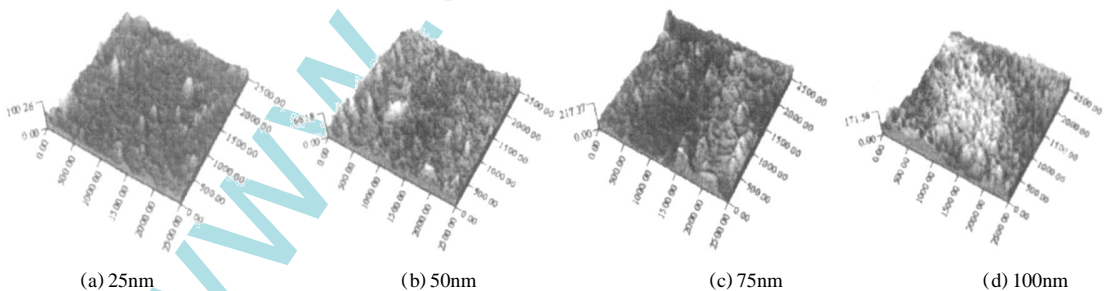


Fig.1 AFM images of silver films of different thicknesses (scanning gscale: 2500nm x 2500nm)

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米结构 Ag 薄膜表面形貌与分形维

通过膜厚仪控制, 制备了不同厚度的纳米银薄膜, Fig.1 为不同厚度银薄膜的 AFM 形貌图。可以看出, 银薄膜由颗粒状粒子组成, 粒子的大小较好的均匀性, 在扫描范围内仅有少量的尺寸较小的团聚。Ag 颗粒都均匀地覆盖在基材纤维表面, 粒子间隙较小, 分布较均匀。

实际上, 薄膜的表面形貌随着膜厚的增加有着明显区别, 在膜厚为 25nm 时, 见 Fig.1 (a), 薄膜处于生长初期, 还未形成连续结构, 表面缺陷较多, 起伏较大; 随着膜厚的增加, 见 Fig.1 (b)、Fig.1 (c)、Fig.1 (d), 薄膜继续生长, 表面逐渐形成连续结构, 其致密度逐渐改善, 生长更均匀, 缺陷减少。从 Tab.1 看出, 分形维随膜厚的增加而变大, 这与薄膜表面质量的变化是

一致的。也就是说,分形维大小与薄膜表面质量具有对应关系,分形维越大,表明薄膜表面复杂程度越高,凹凸、褶皱越多,表面质量越好。因此,用分形维能较好地表征薄膜的表面质量。

## 2.2 纳米结构 Ag 薄膜颗粒直径与分形维

通过 AFM 自带软件,测试了薄膜银颗粒直径(如 Tab.1)。可以看出,颗粒直径随着膜厚的增加而增加,与分形维的变化一致。也就是说,薄膜的颗粒直径变化与薄膜表面质量具有对应关系。由于磁控溅射银薄膜的生长类型属于核生长型,到达基材的原子首先凝聚成核,后续飞来的原子不断集聚在核附近使核在三维方向上不断成长,经过小岛阶段、网络阶段之后形成连续薄膜,因此在薄膜厚度较小时,颗粒直径不断增大;同时随着溅射时间的增加,从靶中溅射出来的银原子数量增多,沉积到基材表面的 Ag 原子/原子团密度随之增加,导致颗粒生长速度加快,来不及扩散,从而使颗粒直径增大。后续原子在不断集聚在原先的核上使之增大之外,还会在沟道之间形成新的核,后续原子也集聚在新形成的核上,使新核不断长大,覆盖住原先颗粒的一部分,如此此起彼伏,不断重复,薄膜越来越致密,颗粒大小越来越均匀。

## 2.3 纳米结构 Ag 薄膜导电性能与分形维

不同厚度薄膜的方块电阻( $R(m)$ )如 Tab.1。方块电阻随着膜厚的增加而下降,平均方块电阻的范围从  $1531m$  到  $64m$  变化,与分形维的变化相反。也就是说,薄膜的方块电阻的变化与薄膜表面质量具有对应关系。考虑到纺织纤维的重叠纠结,纺织品的表面起伏较大,基底表面为粗糙不平结构,并结合 AFM 图像的观察,可以认为纺织基材表面薄膜是由大量岛状的团簇组成,这些相邻而不相连的团簇会形成金属-绝缘体-金属结,每个结有一个势垒,这些结构复杂的串并联构成一个复杂的无规网络。薄膜的导电性能与这些结的数量及结的势垒密切相关。随着溅射时间延长,膜厚增加,薄膜结构变得更复杂,缺陷和小岛数量不断增加,结的数量也随之增加,小岛间距离变小,导致结的势垒提高,因此方块电阻下降。

## 2.4 纳米结构 Ag 薄膜电磁屏蔽性能与分形维

不同厚度薄膜的电磁屏蔽性能见 Tab.1。屏蔽性能随着膜厚的增加而明显增加,与分形维的变化一致。即薄膜的屏蔽性能与薄膜表面质量具有对应关系,因此同样可以用分形维的变化表征薄膜的屏蔽性能。PET 基银膜复合材料主要通过反射和吸收来实现对电磁波的屏蔽,反射损耗与金属镀层的电导率和电磁波频率有关,而吸收损耗除与镀层的电导率和电磁波频率有关外,主要受镀层厚度的影响。在低频时,材料的屏蔽效能主要来源于反射,导电性越好,反射越强,在高频时,则主要取决于电磁波在材料内部传播时的吸收损耗。测试结果表明,银膜厚度为  $25nm$  的复合材料,由于连续性差,薄膜的导电能力差,而且薄膜的厚度小,因此在低频和高频段织物的屏蔽效能都较差;而当厚度达到  $50nm$  以上,在织物表面可以形成连续的薄膜并且具有良好的导电性能时,织物的屏蔽效能迅速增强,其屏蔽率一般可达到  $20dB$  以上。

## 3 结论

采用磁控溅射法在 PET 非织造布上制备了不同厚度的纳米结构 Ag 薄膜,其表面形貌随膜厚的增加有显著变化,这主要由基材结构以及薄膜的生长阶段等离子体环境不同所导致;薄膜的导电性能及屏蔽效能都随膜厚的增加而逐渐增大,分形维可以较好地描述薄膜表面形貌,分形维越大,薄膜表面质量越高,分形维越小,表面质量越差。分形维与薄膜表面的导电性、颗粒直径、屏蔽性能均具有对应关系。

### 参考文献:

- [1] BANCHIL.RivistaDellaTechnolo gie,2001,3:62 -69.
- [2] GOULDP.MaterialsToda y,2003,6 (10):38 -43.
- [3] DOWLINGDP,DONNELLYK.TheSolidFilms, 2001,389:602 -606.
- [4] SANTSB.Scri ptaMaterialia,1999,4 (12):1333 -1339.
- [5] JIANGSQ,NEWTONE,YUENCWM, et al.J.A p- pl.Pol ym.Sci.,2005,96:919 -926.
- [6] YEHODAJE,MESSIERR.J.A ppl.Ph ys.,1985,58: 3739-3746.
- [7] ZHENGZS,QUXH,LIYP.Trans.NonferrousMet. Soc.China,2003,13 (5):1112 -1118.
- [8] 邵元智.中国有色金属学报,2004,14 (4):574 -579. SHAOYZ.TheChineseJournalofNonferrousMetals, 2004,14 (4):574 -579.
- [9] ALMQVISTN.Surf.Sci.,1996,355:221 -228.

(下转第 125 页。tobecontinuedon p.125)

1997,38:5565 -5571.

2000,41 (16) :6251 -6262.

[10] ROBERTSONJE,WARDTC,HILLAJJ.Pol ym.,

### Miscibility and Mechanical Properties of Novel PPESK/PSF Blends

ZHANG Xin-tao, LIAO Gong-xiong, DONG Li-ming, XU Ya-juan, FENG Xue-bin, JIAN Xi-gao  
(Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Liaoning  
High Performance Polymer Engineering Research Center, Dalian 116012, China)

**ABSTRACT:** Bisphenol-A polysulfone (PSF) as a modifier were used to improve poly (phthalazine ether sulfone ketone)s (PPESK) resin melt processing properties. With the increase of PSF components, the PPESK/PSF blends melt processabilities have been improved significantly. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and the morphology of the blends were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the two  $T_g$  of PPESK/PSF blends have shifted slightly compared to the two  $T_g$  of the pure polymer. The blends section morphologies were homogeneous and the interface was rather ambiguous. All these results indicate the blends are partially miscible system. Using universal test machine to test its mechanical properties, the results show that with the increase of PSF, the mechanical strength exhibits downward trend, but the content of less than 40% PSF is still maintain in a relative high intensity.

**Keywords:** poly (phthalazine ether sulfone ketone)s; polysulfone; miscibility; mechanical strength

(上接第 121 页。continued from p.121)

### Surface Morphologies of PET Nonwovens Deposited with Nanostructured Silver Films and Their Fractal Characterizations of Conductions and Electromagnetic Shielding Properties

WANG Hong-bo, ZHAO Xiao-yan, WEI Qu-fu, GAO Wei-dong  
(Key Laboratory of Science & Technology of Eco Textiles, Ministry of Education,  
Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**ABSTRACT:** To study the surface morphologies and electromagnetic shielding properties of PET nonwovens deposited with nanostructured silver films, magnetron sputter coating technology was applied to sputter nanostructured silver films of different thicknesses on PET nonwovens. Atomic Force Microscope (AFM) images of samples were employed to calculate the fractal dimension and the correlation function, and which were also applied to analyze the surface morphology of the silver film and the grain sizes of the silver particles. The electromagnetic shielding properties of films with different thicknesses were tested by the network analyzer. The test results indicate that the film surface quality and fractal dimension increase as the film thicknesses added; meanwhile, the electromagnetic shielding properties also enhance. Therefore, it is believed that a obvious coincidence relation of fractal dimension and conductivity with electromagnetic shielding properties is existed. Fractal dimension can characterize the film surface morphology effectively, and which can also be employed to optimize the technical parameter of magnetron sputter.

**Keywords:** fractal; nanostructured silver film; surface morphologies; shielding properties; magnetron sputter