

文章编号: 1671 - 0444(2007)01 - 0120 - 05

溅射沉积纳米 ZnO 膜的表征及其性能 *

李良飞,侯大寅

(安徽科技学院纺织科学与工程重点实验室安徽芜湖241000)

摘要: 利用 RF 磁控溅射法在 PET 非织造布表面沉积氧化锌 (ZnO) 薄膜,并利用原子力显微镜 (AFM) 和能量弥散 X-射线法 (EDX) 对 ZnO 薄膜的表面形貌和结构进行表征和分析. 结果表明,沉积的 ZnO 颗粒具备纳米级尺度,且颗粒分布均匀、膜层致密,薄膜颗粒中只含有 Zn 和 O 两种元素;随着沉积时间的延长,ZnO 呈多层生长模式. 测试表明,经 ZnO 镀层处理的 PET 非织造布具有较强的紫外线屏蔽效果和优良的抗静电效果.

关键词: 纳米 ZnO;溅射;防紫外;抗静电;PET;非织造布

中图分类号: TN 16 **文献标志码:** A

Characterization and Capability of Nano-ZnO
Films Deposited by Sputtering

LI Liang-fei, HOU Da-yin

(Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui University of Technology & Science, Wuhu Anhui 241000, China)

Abstract: ZnO thin films are deposited on PET nonwoven substrates by RF magnetron sputtering. The morphology and the structure of the sputter-deposited films are observed by Atom Force Microscopy (AFM) and energy-dispersive X-ray (EDX). The results show that, the deposited ZnO grains in nano-levels, the grains distribute equality and compact; the films only contain Zn and O elements; with extend the time of deposition, the growth mode of ZnO is multi layer growth. The tests indicate that the PET nonwoven which is deposited by ZnO thin films has high ability of absorbency ultraviolet and has antistatic excellently.

Key words: nano-ZnO; sputtering; ultraviolet resistance; antistatic; PET; nonwoven

纳米氧化锌 (ZnO) 由于颗粒的细微化,比表面积急剧增加,使得纳米 ZnO 具备块状 ZnO 所不具备的表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等,在精细陶瓷、紫外线屏蔽、光电材料、高效催化材料、纺织材料等方面具有广阔的应用开发前景. [1]

近年来,通过等离子分子束外延法 (P-MBE) [2]、激光分子束外延法 (L-MBE) [3] 等制得高质量的 ZnO 薄膜,然而这些制备设备昂贵. 磁控溅射法利用磁场强大的能量轰击溅射靶材,在材料表面沉积纳米薄膜,溅射法制备的纳米薄膜均匀、稳定,不改变材料本身性能,是一种成膜速率较快、制

收稿日期: 2006 - 08 - 21

基金项目: 安徽省自然科学基金项目 (070414192)

作者简介: 李良飞 (1980 -), 男,安徽亳州人,硕士,研究方向为功能性纺织品的研究. E-mail: liliangfei9859 @yahoo. com. cn. 侯大寅 (联系人), 男,副教授, E-mail: houdayin0141 @sina. com

备工艺简单、成本低、能够大面积制备并且能够低温结晶的方法。[4] 目前磁控溅射方法多用于金属和无机材料表面镀膜研究,但是在纺织高分子材料上溅射成膜的研究尚不多见。

原子力显微镜 (AFM) 是分析材料表面微观结构重要手段之一,具有纳米级别的分辨能力、样品表面不需要特殊处理等优点。[5] 纵向分辨率高达 0.01 nm, 横向分辨率为 0.1 nm。自从 1968 年 FITZGERALD 等[6] 把 X- 射线能谱法 (EDX) 引用到原子光学仪器以来,在物质的检测方面得到广泛的应用,不仅对物质元素的组成进行表征,还可以做到定量的分析。

1 实验材料与仪器

1.1 实验材料

本实验基材为江西国桥纺织有限公司生产的 60 g/cm² PET 纺粘法非织造布,靶材为 99.99% ZnO 陶瓷压片 (50 mm × 4 mm)。

1.2 实验仪器

沈阳聚智科技有限公司生产的 JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射仪,配置直流和射频电源;中科院本原纳米科技有限公司生产的 CSPM4000 原子力显微镜 (AFM),扫描模式为接触模式;英国 Oxford 公司 Link ISIS-300 X 射线能谱仪;美国铂金埃尔默公司的 LAMBDA 900 型紫外-可见分光光度计,波长精度 ±0.8 nm,波长分辨率 1 nm;YG(B)342D 型织物感应式静电测定仪。

2 纳米 ZnO 溅射成膜

溅射基材选用 60 g/cm² 的 PET 纺粘法非织造布 (2.3 cm × 7.3 cm)。实验前 PET 非织造布先经过丙酮浸泡, KQ-50B 型超声波清洗,并用蒸馏水反复清洗以除去 PET 非织造布表面灰尘和油污等各种污染物,然后放入烘箱进行干燥,烘箱温度控制在 60 左右,干燥 5~10 min 后放入干燥皿中待用。

实验采用 RF 磁控溅射,用 Ar 气为溅射气体,气体流量为 20 mL/min。先开机械泵和分子泵,真空室本底压强至 5.0×10^{-4} Pa。靶材与基材距离为 60 mm。实验利用 Ar 离子对靶材进行 5 min 预溅射,以清除靶材表面杂质。

3 纳米 ZnO 膜的表征与分析

3.1 AFM 表征分析

在相同的溅射压强和功率情况下 (2.0 Pa, 180 W), 对不同溅射时间 (15, 45, 60 min) 下制得的 ZnO 涂层 PET 无纺布薄膜进行 AFM 成像分析。图 1 和 2 分别是不同溅射时间下制备的 ZnO 薄膜 AFM 的二维、三维图像。

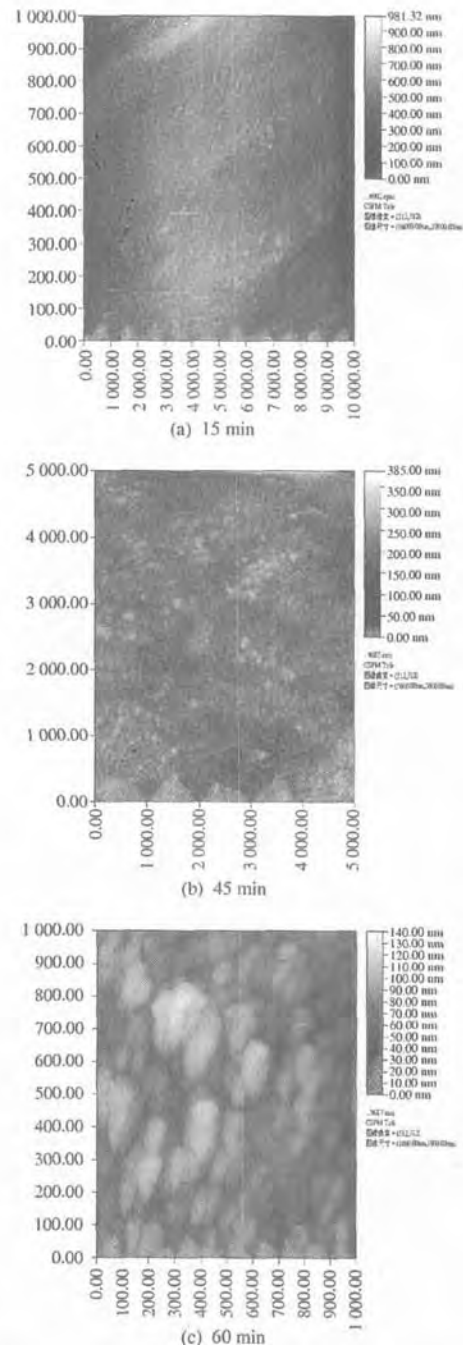


图 1 不同溅射时间下制备的 ZnO 薄膜 AFM 二维图像
Fig. 1 The AFM planar pictures of ZnO thin films treated under different time

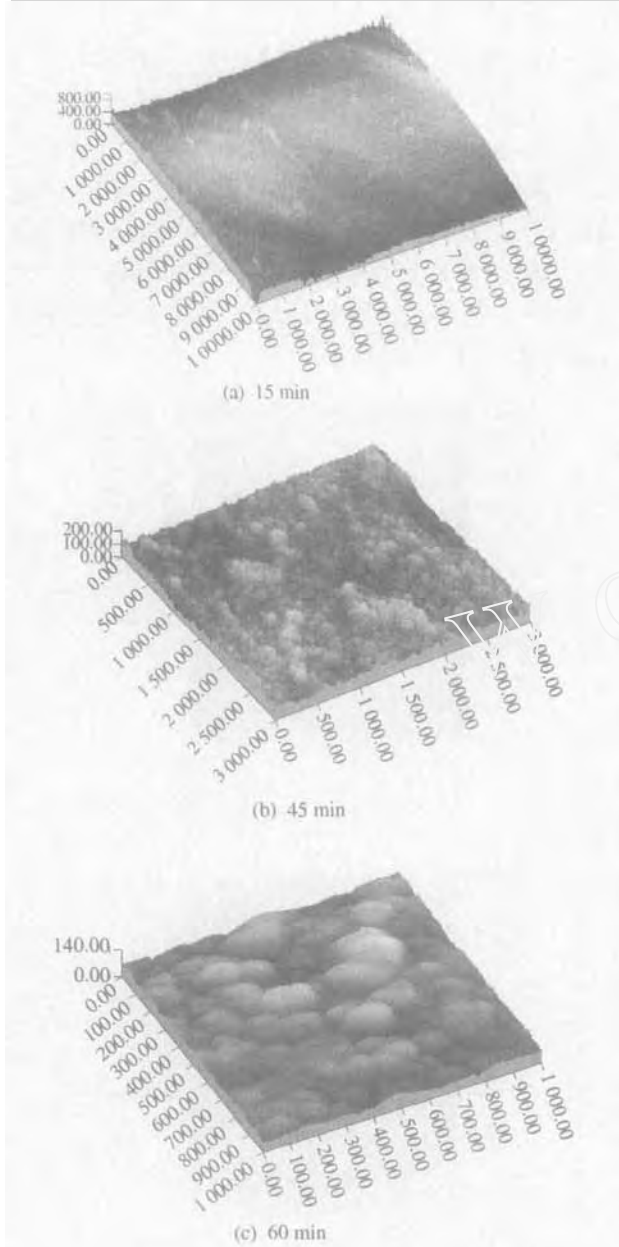


图2 不同溅射时间下制备的 ZnO 薄膜 AFM 三维图像

Fig. 2 The AFM three-dimensional picture of ZnO thin films treated under different time

图 1(a) 是 ZnO 的 AFM 二维图像;图 2(a) 是对应的三维图像. 从二维图像上我们看到在 PET 非织造布表面分布着一些细密的颗粒, 分布相对均匀, 而且颗粒粒径比较小, AFM 图形处理软件上反映此时颗粒平均粒径是 30 nm, 表面粗糙度为 30.4 nm. 但是纳米 ZnO 颗粒还未能完全覆盖在 PET 纤维表面, 这是因为在很短的时间内 Ar+轰击 ZnO 靶材的能量比较小, 因此沉积到纤维表面的离子和原子的密度比较小. 从三维图像也能看出试样表面比较平滑, 没有明显的凸起颗粒, 说明此时基本上是单层生长的 ZnO 薄膜, 而且薄膜是由纳米级

颗粒组成.

当溅射时间延长到 45 min 的时候, 从图 2(b) 可以清楚地看到 PET 纤维表面已经被纳米 ZnO 完全覆盖, 颗粒很细致、均匀, 颗粒粒径为 26 nm, 薄膜表面的粗糙度是 18.5 nm. 这说明随着溅射时间的延长, 从 ZnO 靶材中溅射出的原子数目增多, 原子的生长速度加快, 沉积到纤维表面的离子和原子密度随之增加, 颗粒粒径变得更加细小, 得到的纳米 ZnO 更加均匀, 薄膜表面变得更加光滑. 颗粒形状类似六角状, 颗粒之间明显有层次感, 说明此时薄膜的生长已经不是单层生长. 从对应的三维图像可以看到样品表面已经呈现出尖耸多层小塔状, 塔底与塔顶由无数的细小颗粒组成, 更加直观地说明此时 ZnO 生长模式是多层生长.

图 1(c) 为溅射时间 60 min 下制备的 ZnO 薄膜 AFM 图像, 图像基底覆盖良好, 薄膜由大小不等的颗粒组成, 颗粒边缘圆滑, 薄膜顶层的颗粒粒径大于底层的颗粒, 大颗粒由很多小颗粒组合而成, 类似多个小粒子的团聚. 从图 2(c) 中看到, 整个薄膜形状类似丘陵状生长, 丘陵与丘陵之间的峡谷也由密集的大小不等的颗粒组成, 丘陵之间相连而构成蜿蜒曲折的“山脉”, 这种薄膜的生长方式与传统的成膜方式不同. [7,8]

3.2 EDX 表征分析

利用 X-射线能谱仪 (EDX) 对制备前后的 PET 非织造布表面元素成分进行分析. 图 3 结果显示, 在 PET 非织造布表面只检测到 C 和 O 两种元素. 图 4 是经过镀层整理以后 ZnO 薄膜表面所含有元素的 EDX 图像. 结果显示, 在制备的 ZnO 薄膜表面只含有 Zn 和 O 两种元素, 没有检测到其他元素的存在, 而且 Zn 和 O 两种元素的质量分数分别为 78.19% 和 21.81%, 说明利用 RF 磁控溅射制备的纳米 ZnO 薄膜的纯度非常高.

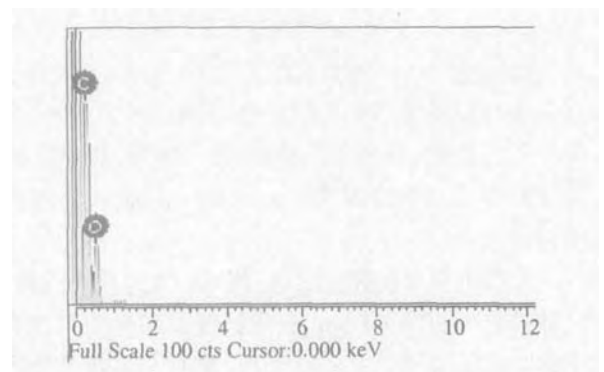


图3 PET非织造布原样表面元素的 EDX 图像

Fig. 3 EDX picture of surface element of PET non woven

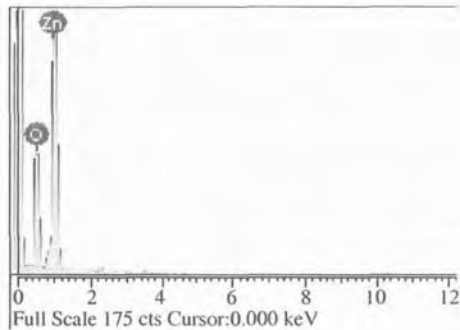


图4 ZnO薄膜表面元素的EDX图像

Fig. 4 EDX picture of surface element of ZnO thin films

4 纳米 ZnO 薄膜的性能分析

4.1 纳米 ZnO 膜的防紫外线性能分析

利用 LAMBDA 900 型紫外-可见分光光度计对 PET 非织造布表面镀膜前后紫外线通透性能进行测试。测试样品大小为 5.8 cm × 2.8 cm。图 5 中曲线 1, 2, 3 和 4 分别是未处理以及处理 15, 45 和 60 min 的紫外线透过率曲线。

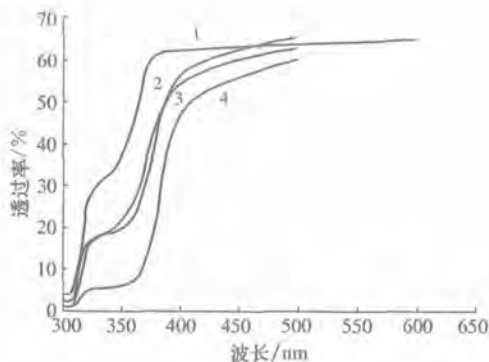


图5 PET非织造布表面镀膜前后防紫外性能

Fig. 5 The capability of prevent ultraviolet radiation of plating films of PET non woven

分析比较后发现,在波长 300 nm 左右紫外区域,镀层前后 PET 非织造布的紫外光透过率相差不大,在 300 ~ 400 nm 紫外区域,经 ZnO 镀层处理的非织造布对紫外光吸收能力明显比未处理非织造布增强。而且从图中可以看到,随着溅射时间的延长,纳米 ZnO 膜屏蔽越好。纳米 ZnO 对紫外光的吸收主要源于两个原因:首先利用纳米 ZnO 颗粒的量子尺寸效应,使其对紫外光的吸收带产生“蓝移现象”和“宽化现象”导致其对紫外光吸收显著增强。[9]其次由于它的半导体性质,即在紫外光照射下,电子被激发由价带向导带跃迁,ZnO 禁带宽度为 3.0 eV,根据 $E = h \times \nu$ (E : 光子能量; h : 普朗克常数; ν : 光子频率),计算它所需要的激发光最大的

波长为 410.3 nm,因此,波长小于 410.3 nm 的光都可以被纳米 ZnO 吸收,从而在紫外区形成宽的吸光带。此外,ZnO 的折光率非常小,仅为 1.9,因此对光线的漫散射率低,透明度高,具有良好的可见光透过率。在 400 ~ 600 nm 可见光区域两者的透过率都在 60% 左右,说明 ZnO 薄膜具备良好的可见光透过性。

5 纳米 ZnO 薄膜的抗静电性能

静电测试按照 GB/T 12703-1991 纺织品静电测试方法 A 法(半衰期),采用 YGB 34D 型织物静电测试仪测定。

测试前样品先在温度 50℃ 下预先烘干 30 min,在试验用大气条件下调湿平衡 5 h 给样品施加 5 kV 的高压,高压维持时间 30.00 s,分别测加压后布样的初始静电电压以及经 30.00 s 衰减后布样的静电电压或半衰期(静电电压减少一半所用时间),依据 FZ/T 01042-1996 标准对 ZnO 镀层处理后的 PET 非织造布进行静电性能测试测试结果见表 1。

表 1 ZnO 镀层处理前后非织造布抗静电效果

Table 1 The antistatic effect of non woven coating treated with ZnO

样 品	峰值电压 /V	半衰期 /s
镀层处理前	8	13.00
镀层处理 15 min	7	0.02
镀层处理 45 min	6	0.01
镀层处理 60 min	7	0.01

注:环境条件为温度 25℃,相对湿度 40%。

由表 1 可知,与 PET 非织造布相比,经过 ZnO 镀层处理后的 PET 非织造布的抗静电性能明显改善。这是由纳米 ZnO 本身结构造成的。由于 ZnO 的六角密堆纤锌矿极性结构,常温下本征缺陷的存在,填隙 Zn 离子的电离,使它具有 N 型电子导电,其晶粒电阻非常小,在室温下或更低的温度下就能导电。当给样品施加高压的时候,ZnO 不但能阻止静电荷的产生,同时能对其进行快速溢散,达到非常优异的抗静电效果。从表 1 中也可以看到,经 ZnO 镀层处理短时间内半衰期就达到 0.02 s,而且随着沉积时间的延长半衰期数值基本没有变化,可见经过 ZnO 镀层处理之后短时间就具备了良好的抗静电效果。

6 结论

(1) 溅射制备的ZrO颗粒分散均匀,薄膜的致密性好,纯度高,薄膜的生长方式与传统膜方式不同,转变为一种多层生长模式

(2) 经ZrO镀膜处理的PET非织造布对紫外光区或有很强的吸收力,随着沉积时间延长,薄膜的紫外线屏蔽效果越好,可见光区或表现为较高的透过率,说明纳米ZrO薄膜具有良好的透光性

(3) 经ZrO镀膜处理可以赋予PET非织造布优异的静电效果,沉积时间的长短对静电屏蔽效果几乎没有影响

参 考 文 献

[1] XU J Q, PAN Q Y, SHUN YA, et al. Grain Size Control and Gas Sensing Properties of ZrO Gas Sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemistry, 2000, 66(1-3): 277-279.

[2] CHEN Y F, BAGNALL D M, ZHU Z Q, et al. ZnO Quantum Dots: A Novel Material for the Fabrication of Semiconductor Lasers[J]. Appl Phys, 1998, 84: 3912.

[3] KIM H, PIQUE A, HORWITZ J S, et al. Effect of Aluminum Doping on Zinc Oxide Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition for Organic Light-emitting Devices [J]. Thin Solid Films, 2000: 377-378.

[4] KIM K J, KIM J H, KANG J H. Structural and Optical Characterization of Cu₃N Films Prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering [J]. J Cryst Growth, 2001, 222: 767.

[5] BINNIN G, QUATE C F, GERBER Ch. Atomic Force Microscope[J]. Phys Rev, 1986, 56(9): 930-933.

[6] FITZGERALD, RAY, KEIL, et al. Solid-state Energy-Dispersion Spectrometer for Electronmicroprobe X-ray Analysis[J]. Science, 1968, 159: 528-530.

[7] 薛曾泉, 吴全德, 李吉. 薄膜物理[M]. 北京: 电子工业出版社, 1991: 21-22.

[8] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册(上册)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 22.

[9] 李昕. 纺织品的防紫外线降解整理[J]. 天津纺织科技, 2004, 42(3): 14-20.

(上接第119页)

当喷丝板 $i+j$ 的网格区间在光学镜头正下, 由于微孔的几何形状一部分在 $i+j$ 网格内, 有光线直射到光学镜头上, 通过“在 i 网格内”讨论的纠偏原理进行自动纠偏, 此时需纠偏 2 次才能使微孔几何形状成像在光学镜头正中间, 第 1 次纠偏使微孔几何形状完整地成像在光学镜头视场范围内, 第 2 次纠偏使微孔几何形状成像在光学镜头正中间。

3 结论

这里提出一种基于机器视觉的局部搜索算法, 运用到图像采集卡, 运动控制卡, 步进电机及驱动器, X, Y, W 移动平台, 滚筒丝杆, LED 光源, CCD 传感器, 光学镜头, 图像处理算法计算机,

并在实验并取得成功, 其纠偏精度高, 实现自动纠偏功能, 解决了目前喷丝板自动检测又不能检测一些喷丝板上存在位置偏差的微孔, 提高了喷丝板自动检测的自动化程度, 不效此, 该纠偏原理的应用对其他一些基于机器视觉的检测, 实现其自动纠偏功能, 同样具有一定的启发和参考价值

参 考 文 献

[1] 王越. 喷丝板的发展现状[J]. 纺织机械, 2001, (6): 45-46.

[2] FZ/T 92043-1995, 中华人民共和国纺织行业标准[S].

[3] 王庆有. 图像传感器应用技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003: 285-300.