

基底结构对纳米铜膜形貌结构及界面结合牢度的影响

黄新民¹, 孟灵灵^{1,2}, 魏取福², 叶志斌¹, 张淼磊¹

(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, 研究织物组织结构对铜膜表面形貌及晶态结构的影响, 并对纳米铜膜-涤纶基材界面结合牢度进行测试分析。实验结果表明: 在相同工艺条件下, 非织造布、纳米纤维膜表面沉积纳米铜膜颗粒分布均匀, 平均粒径及其表面粗糙度值较小, Cu(111)晶面结晶度较高, 薄膜与基材界面结合强度较高; 涤纶机织布、针织布表面纳米铜膜颗粒分布不均匀, 平均粒径及其表面粗糙度值较大, Cu(111)晶面衍射峰较弱, 导致薄膜-基材界面结合强度较低。

关键词: 涤纶; 磁控溅射; 纳米铜膜; 形貌结构; 界面结合; 牢度

中图分类号: TS177

文献标识码: B

文章编号: 1001-2044(2014)12-0010-04

The effect of substrate structures on the morphology of nano-copper film and interfacial bonding of copper films and substrates

HUANG Xinmin¹, MENG Lingling^{1,2}, WEI Qufu², YE Zhixiao¹, ZHANG Miaolei¹

(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: Taking nano-copper films of different basic polyester fabrics of different structures as basic material and researched by RF magnetron sputtering technique to investigate the effect of the basis fabric structure of copper film on the surface morphology, roughness, crystalline structure of the copper film with interfacial bonding strength between basic polyester fabrics and nano-copper films also analyzed. The experimental result shows that nano-copper films of non-wovens deposited uniformly on the surface and had smaller average particle diameter and less surface roughness, higher degree of crystallinity of Cu(111) crystal plane and better interfacial bonding strength between the base fabrics and nano-copper films under the same sputtering process, while copper films of polyester woven fabrics and knitted fabrics had uneven distribution on the surface with larger average particle sizes and surface roughness, weaker Cu(111) diffraction peak, resulted in lower interface strength of films-substrates.

Key words: polyester; magnetron sputtering; nano-copper film; morphology and structure; fastness

金属膜层与基材结合牢度是薄膜-基材复合材料使用过程中的一项重要指标, 界面结合强度是评价薄膜质量好的一项指标^[1], 其直接影响薄膜-基材复合材料的力学、物理及化学使用性能^[2,3]。目前, 以纺织材料为基材, 研究其表面沉积纳米铜薄膜形貌结构及界面结合性能的详细报道还较少见, 本文以不同组织结构涤纶织物为基材, 在相同工艺条件下通过磁控溅射法沉积纳米铜薄膜, 并对薄膜形貌结构及界面结合牢度展开研究。

1 实验部分

1.1 实验材料选择与制备

1.1.1 实验材料选择

实验材料为: 99.999% 纯金属 Cu 靶, 直径 100 mm。高纯氩(99.999%)为溅射用气体。基材分

别为机织布、非织造布、针织布、纳米纤维膜涤纶织物。机织布: 经密 340 根/10 cm, 纬密 190 根/10 cm, 厚度 0.21 mm, 面密度 106 g/m²; 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 纳米铜膜制备

在溅射前, 将涤纶织物放入 1:1 丙酮与蒸馏水混合溶液中用超声波洗涤器洗涤 30 min, 以去除基材表面的有机溶剂和灰尘等杂质, 清水反复漂洗后放入约 50℃的烘箱中烘干约 20 min, 装入样品袋后放入干燥皿待用。

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 60 mm, 同时样品架以 100 r/min 转动, 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 0.5 mPa, 以保证铜膜的纯度, 然后再通入溅射气体高纯氩(99.999%), 进行 5 min 预溅

收稿日期: 2013-11-05

基金项目: 生态纺织教育部重点实验室(江南大学)开放课题(KLET1307); 中国纺织工业联合会科技指导性项目(2014052)

作者简介: 黄新民(1979-), 男, 福建仙游人, 硕士, 讲师, 主要研究方向为功能纳米材料。

射,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。

1.2 形貌表征

表面形貌表征采用CSPM4000型扫描探针显微镜,接触扫描,频率1.2 Hz,NSC11型探针扫描范围5 μm。

1.3 晶态结构表征

使用RigakuD/Max-2500型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。

1.4 界面结合牢度测试

薄膜与基布的结合强度影响镀膜织物使用时间,但目前没有明确标准来评价其结合牢度。文中通过剥离和耐磨2种实验方法讨论铜薄膜与不同组织结构涤纶基布的界面结合性能。

剥离实验采用BZ2.5/TNIS型万能材料试验机,试样尺寸为7 cm×2.5 cm,测试时,起始夹距10 mm,速度设为200 mm/min,先使用3M600专用测试胶带黏住试样表面镀铜面,然后用400 g砝码均匀加压1 h,薄膜与胶带经过充分贴合后,取下砝码,再将试样放置24 h,保证试样与胶带充分黏贴。

耐磨实验依据GB/T21196《纺织品马丁代尔织物耐磨性的测定》,磨料为平纹组织的纯毛织物(160根/10 cm×120根/10 cm,160 g/m²),采用YG(B)401型织物平磨仪对镀膜样品进行耐磨实验,并借助JVC彩色摄像机观察耐磨样品的形貌。

实验均在恒温恒湿条件下进行(温度20℃±2℃,相对湿度65%±2%)。

2 实验结果与讨论

2.1 形貌分析

2.1.1 不同组织结构涤纶织物的形貌表征

采用视频显微镜观察涤纶织物的表面形貌,发现涤纶机织物虽然表面有些起伏,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,都以纤维为主体形成网状集合体,纤维间黏结更为紧密,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。

2.1.2 不同组织结构涤纶织物表面磁控溅射纳米铜膜形貌表征

图1为不同涤纶基布表面纳米铜薄膜三维形貌图,样品制备的工艺条件相同,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 4.6软件分析,测得图中纳米铜颗粒尺寸、表面粗糙度见表1。

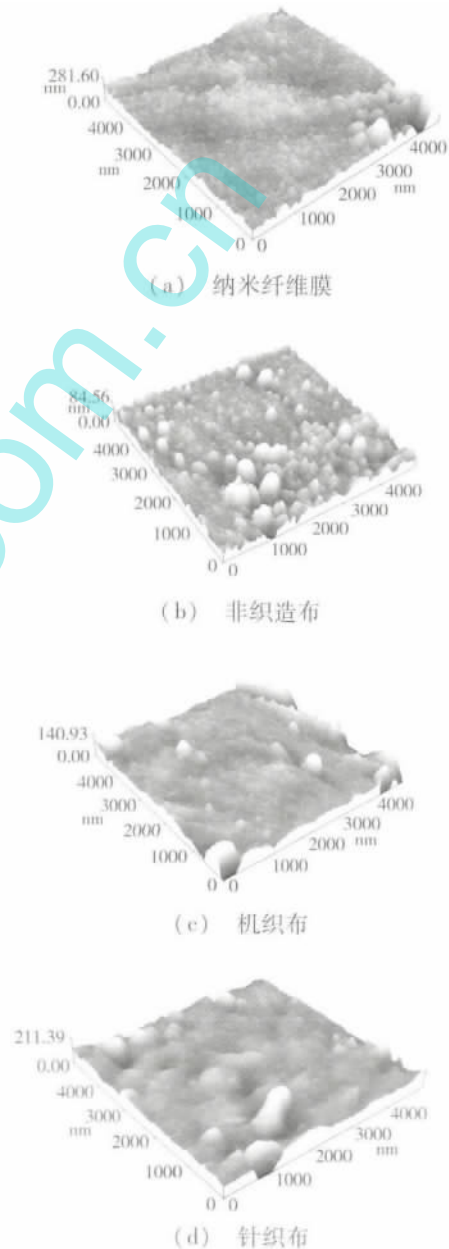


图1 涤纶织物表面磁控溅射纳米铜膜 AFM 形貌图

表1 不同组织结构涤纶织物表面
纳米铜颗粒尺寸、表面粗糙度

涤纶基材	颗粒大小	均方根粗糙度
纳米纤维膜	114.5	9.41
非织造布	132.3	13.1
机织布	121.9	14.4
针织布	146.4	15.6

可以看出,非织造织布、纳米纤维膜表面溅射沉积的纳米铜膜颗粒分布较为均匀,成细小岛状,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;涤纶机织布、针织布表面溅射沉积的纳米铜膜呈现岛状,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,其中针织布表面纳米铜膜具有最大表面颗粒不规则程度,整体粗糙度最大。

2.2 晶态结构表征

图2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成分进行分析。

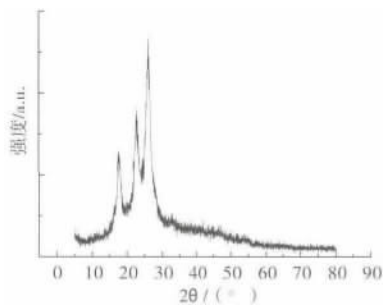


图2 涤纶织物的XRD谱图

从图2可以看出,2θ在20°~25°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2θ=15°~25°时的峰均为聚酯纤维的衍射峰。

图3为在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。样品制备工艺条件相同,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。

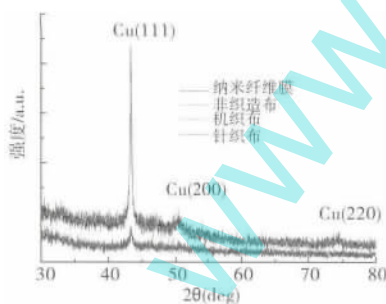


图3 不同组织结构涤纶织物表面镀铜膜样品XRD图

从图3可看出,4个样品均在43.3°附近出现Cu(111)晶面衍射峰。但涤纶机织布、针织布表面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,可见铜膜结晶度较高,在Cu(200)及(200)晶面上出现明显衍射峰。结合图1分析,非织造布、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小,进一步说明Cu(111)晶面结晶度较高。

2.3 纳米铜膜与涤纶基布界面结合牢固度

2.3.1 纳米铜膜与基布界面结合牢固度测试

不同组织结构涤纶基布与铜薄膜剥离强力关系分别为:PET纳米纤维膜+60 min 溅射6.25 N; PET机织布+60 min 溅射4.87 N; PET非织造布+60 min 溅射4.95 N; PET针织布+60 min 溅射4.65 N。

可见:纳米铜薄膜与纳米纤维膜之间的附着力最大,与PET纺粘非织造布之间的附着力次之,铜薄膜与PET针织布之间的附着力最小。剥离强力实验结果表明:溅射过程中基布与薄膜的附着力依赖扩散附着和机械结合等,两者之间的界面是“类扩散”所产生的。溅射过程中,铜膜颗粒高能轰击纳米纤维膜、非织造布基布,导致部分铜膜颗粒在基布内部残留,出现扩散附着,薄膜整体生长过程较完善,表面粗糙度小,剥离实验过程中,破坏薄膜需要足够应变能;因此,纳米纤维膜、非织造布基布与薄膜表面质量良好,界面结合强度较高。薄膜与机织布、针织布结合方式主要是机械锁合,溅射过程中,薄膜结构容易成粗大的岛状,使薄膜表面粗糙度增大,这一结论在图1中已得到验证,所以导致薄膜存在较低内应力,引起薄膜-基材界面结合强度降低。

2.3.2 耐磨性能测试

利用JVC彩色摄像机观察镀膜涤纶基布摩擦前后图片。亮度高低反映铜膜耐磨性^[4],光线由下自上穿过,亮度愈大,表明铜膜磨损越严重,耐磨性能越差。

图4~7为涤纶基布溅射纳米铜膜前、后和经1000次摩擦后,观察的样品形貌图,其中溅射功率、氩气压强分别为120 W、0.2 Pa,镀膜时间均为30 min。

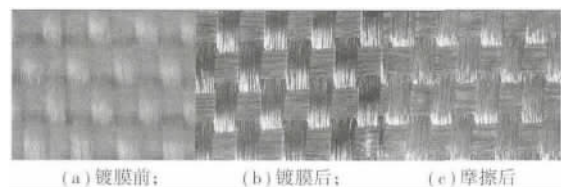


图4 镀铜涤纶机织物表面形貌

可以看出,涤纶机织布镀膜前,织物表面经组织点光泽不明显,纬组织点光泽明显,呈白色;镀膜后的试样表面颜色变暗,原因是部分铜膜颗粒在空气中氧化,铜膜颗粒没有填充织物经纬纱之间缝隙,可以通过分辨纱内单丝断定铜膜颗粒尺寸是纳米级。可以推断,运用磁控溅射技术能在涤纶基布表面镀上一层均匀、致密的铜膜。摩擦1000次后表面铜膜出现一定程度的磨损,经向明显比纬向组织点处铜膜的磨损多,说明

经纱磨损大于纬纱,可能是镀膜试样平磨时经组织点比纬组织点与磨料的接触更充分,铜膜磨损更严重。

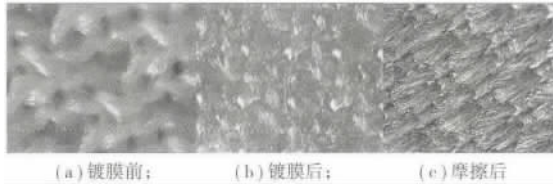


图5 镀铜涤纶针织物表面形貌

从图5可见,针织基布表面沉积纳米铜膜后,表面光泽明显,样品经1000次摩擦后,仍然表现为较低的亮度,表面铜膜变薄,只是在针织布表面凸起的地方,一部分铜膜最先被磨损,表面线圈结构没有发生变化。

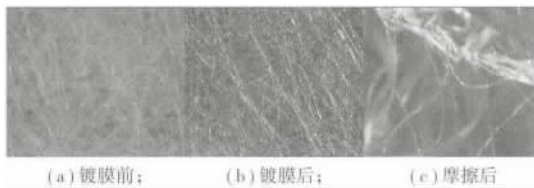


图6 镀铜非织造布表面形貌

从图6可以看出,非织造布表面镀铜后,光泽明显,说明表面沉积一层纳米铜膜,样品表面经过1000次摩擦后,亮度明显下降,可以看出纤维已经从非织造布表面明显凸出,而且纳米铜膜已经从纤维表面发生脱落,还有一部分纳米铜膜沉积在纤维表面,并没有将铜薄膜磨透。结合图5(c)、图6(c)机织布、针织布表面沉积的纳米铜样品摩擦后的形貌,被摩擦程度介于两者之间。

图7为纳米纤维膜表面形貌,可见,纳米纤维膜表面镀铜后,露出红铜的颜色,但样品经1000次摩擦后,表面基本上是黑暗的,看不出明显的亮度,说明纳

米铜膜已经被完全磨透。

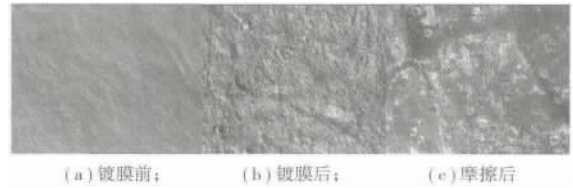


图7 镀铜纳米纤维膜表面形貌

3 结 语

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不均匀,平均粒径及其表面粗糙度值较大,Cu(111)晶面衍射峰很弱,表明铜膜结晶很差,导致薄膜存在较低内应力,引起薄膜-基材界面结合强度降低;非织造布、纳米纤维表面溅射沉积的纳米铜膜颗粒分布较为均匀,成细小岛状,颗粒直径比较小、粗糙度也较小,Cu(111)晶面上的衍射峰明显较强,因此,纳米纤维膜、非织造布基布与薄膜表面质量良好,界面结合强度较高。

参考文献:

- [1] L. Eck Torvald, Wang Guangyang, Zhang Fuchu, etc. Thin film physics [M]. Beijing: Science Press, 1986.
- [2] Chan - Kong Kim, Jin - Ho lee and Riichi Murakami. Synthesis of Co - Co - Zn and Ni - Zn ferrite powders by the microwave - hydrothermal method [J]. Mater. Research Bulletin. 2001, 36(12): 2241 - 2250.
- [3] Feng Aixin, Zhang Yongkang, Xie Huakun, etc. Film coating bonding strength was characterized by scratch test method [J]. Jiangsu University (Natural Science Report) 2003 24(2): 15 - 19.
- [4] Wang Guoxuan, Guo Xingfeng. The effect of pretreatment process on the adhesion strength of films and substrates by magnetron sputtering [J]. Tianjin Polytechnic University, 2010, 29(4): 57 - 60.

(上接第9页)

能功能纺织品中。

参考文献:

- [1] 楼樱红,刘晓艳.相变微胶囊的制备及性能表征[J].上海纺织科技 2012 40(10): 49 - 52.
- [2] 单其艳,杨铭,冉瑞龙,等.脲醛树脂-石蜡相变微胶囊的制备及性能研究[J].上海纺织科技 2012 40(7): 13 - 15.
- [3] Cho J S, Kwon A, Cho C G. Microencapsulated of octadecane as a phase - change material by interfacial polymerization in an emulsion system [J]. Colloid Polym Sci, 280: 260 - 266.
- [4] 张富丽.相变材料及其在纺织品上的应用[J].上海纺织科技, 2003 31(1): 25 - 26.
- [5] Silva L S, Tsavalas J, Sundberg D, et al. Synthesis and Characteriza-

tion of Paraffin Wax Microcapsules with Acrylic - Based Polymer Shells [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2010, 49: 12204 - 12211.

- [6] 王军,张磊,朱教群,等.PMMA基复合定形相变储热材料的制备与性能研究[J].化工新型材料 2012 40(7): 50 - 53.
- [7] Kawaguchi Y, Oishi T. Synthesis and Properties of Thermoplastic Expandable Microspheres: The Relation Between Crosslinking Density and Expandable Property [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 93(2): 505 - 512.
- [8] Ma Y H, Chu X D, Li W, et al. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate - co - divinylbenzene) microcapsules containing phase change temperature adjustable binary core materials [J]. Solar Energy, 2012, 86(7): 2056 - 2066.