

ZnO/Cu 多层膜的制备及电磁屏蔽性能研究*

盛澄成, 徐 阳, 乔 辉, 魏取福

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用磁控溅射法在涤纶水刺非织造布表面沉积纳米结构 Cu 单层膜和 ZnO/Cu 多层膜, 利用原子力显微镜(AFM)对薄膜表面形貌进行分析, 并利用四探针测试仪和矢量网络分析仪对样品的电学性能进行了测试。结果表明, 在 ZnO 薄膜表面生长的 Cu 膜比在 PET 织物表面生长的 Cu 膜的均匀性、电学性能要好; 在 Cu 镀膜时间相同的情况下, 随着 ZnO 镀膜时间的增加, 多层膜 ZnO/Cu 的电学性能先提高后降低, 当 ZnO 镀膜时间为 20 min 时, 多层膜的电学性能达到最好; 在 ZnO 镀膜时间相同的情况下, 随着 Cu 镀膜时间的增加, 多层膜 ZnO/Cu 的电学性能和织物表面颗粒均匀性经历了先提高、最后趋于稳定的过程, 屏蔽效能最大平均值达到 56 dB。

关键词: 磁控溅射; ZnO/Cu 多层膜; Cu 单层膜; 原子力显微镜(AFM); 电学性能

中图分类号: TS176.5

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2016.08.015

0 引言

随着科学技术的迅猛发展, 电子设备得到了人们的广泛应用。电子设备产生的电磁波不但会对一些电子产品产生干扰, 而且还会对人体健康造成严重威胁。长期处在电磁波的环境下会导致人体免疫力下降, 听力下降, 脑癌, 败血症等^[1]。为了减少电磁波的危害, 制备电磁屏蔽织物是有效的手段之一。目前制备电磁屏蔽织物的方法有: 导电纤维(丝)的混纺与交织, 表面功能化处理。其中表面功能化处理包含: 电镀^[2]、化学沉积^[3]和物理沉积等。导电纤维(丝)的混纺与交织工艺复杂, 需要进行特殊工艺处理, 价格昂贵^[4]; 电镀与化学沉积易产生有害液体, 污染环境。本文采用的是物理沉积中的磁控溅射技术, 其沉积的薄膜附着力好^[5], 成本廉价, 克服了电镀和化学沉积的污染问题, 是一种很有前途的电磁屏蔽织物的制备方法。而目前国内利用磁控溅射技术制备的电磁屏蔽织物多采用沉积金属单层膜, 而这种金属单层膜由于受到基材结构的影响, 所制备的电磁屏蔽织物无法达到较高的电磁屏蔽效能。

本文利用磁控溅射技术, 先将缓冲层 ZnO 沉积到涤纶水刺非织造布上, 从而改变织物表面的结构形貌, 使其表面更加光滑, 粗糙度降低, 然后再将功能层金属 Cu 沉积到溅有 ZnO 薄膜的织物上。从而通过多层膜 ZnO/Cu 的制备, 使屏蔽织物的屏蔽效能大大提高。

1 实验

1.1 实验材料和设备

1.1.1 实验材料

涤纶水刺非织造布(江苏菲特滤料有限公司, 面密度 500 g/m²); 纯度为 99.999% 的金属铜靶和纯度为 99.999% 的陶瓷氧化锌靶。

1.1.2 实验设备

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技开发有限公司), 射频源频率为 13.56 MHz, 最大功率为 400 W, 直流源最大功率为 500 W; S-4800 型 X 射线能谱仪(EDX)(日本日立公司); SZT-2A 四探针测试仪(苏州同创电子有限公司); 8573ES 矢量网络分析仪(东南大学); CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)(广州本原科技有限公司)。

1.2 样品制备

1.2.1 预处理

将 PET 水刺非织造布剪成外径为 115 mm, 内径为 12 mm 圆环状试样, 放入丙酮(分析纯)与蒸馏水以 1:1 混合的溶液中超声洗涤 40 min, 以去除涤纶水刺非织造布表面的灰尘和有机溶剂等杂质, 然后用清水反复漂洗干净, 放入约 60 °C 的烘箱中至干燥后装入样品袋, 置于干燥培养皿中待用。

1.2.2 制备

采用射频磁控溅射法和直流磁控溅射法在室温条件下先在涤纶水刺非织造布上沉积纳米结构 ZnO 薄膜, 然后再在溅有 ZnO 薄膜的织物表面沉积金属 Cu 薄膜。靶材和基材之间的距离为 80 mm, 为使溅射出

* 基金项目: 江苏省产学研联合创新资金资助项目(BY2014023-23)

收到初稿日期: 2015-09-23

收到修改稿日期: 2015-12-18

通讯作者: 徐 阳, E-mail: zh3212@vip.sina.com

作者简介: 盛澄成 (1991-), 男, 安徽铜陵人, 硕士, 主要从事功能纺织材料研究。

的粒子能均匀的沉积到基材上,设定样品架以 100 r/min速度旋转。为保证 Cu 膜和 ZnO 膜的纯度,本体真空度抽到 5.0×10^{-4} Pa,然后通入高纯氩气(99.999%),气体流量为 18 mL/min 预溅射 10 min,以除去 ZnO 和 Cu 靶材表面的杂质。其它工艺参数经过前期摸索确定为:ZnO 和 Cu 溅射功率分别为 40 和 100 W,溅射压强分别为 0.8 和 0.6 Pa;比较了 ZnO/Cu 多层膜和 Cu 单层膜电学性能和表面形貌的不同,分别研究了 ZnO 和 Cu 镀膜时间对 ZnO/Cu 多层膜电学性能和表面形貌的影响。实验过程中,采用水循环冷却装置控制基材温度在室温状态。

1.3 薄膜形貌表征及性能测试

为了研究薄膜表面的形貌特征,用原子力显微镜对样品表面进行扫描成像,并用软件 CSPM Imager 对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。ZnO/Cu

多层膜和 Cu 单层膜的方块电阻采用 SZT-2A 四探针测试仪进行测试(测试条件:温度 23 °C,相对湿度 65%);其电磁屏蔽效能使用 8573ES 矢量网络分析仪,利用法兰同轴法进行测试。依据 ASTM-D4935-99 Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials 规定进行。

2 结果与分析

2.1 ZnO/Cu 多层膜和 Cu 单层膜的形貌和性能比较

图 1(a)和(c)为引入 ZnO 缓冲层前后 PET 织物表面的 AFM 图,图 1(b)和(d)分别为在 PET 织物和 ZnO 表面镀 Cu 的 AFM 图。为了保证工艺参数相同,单层膜和多层膜中 Cu 的镀膜时间都为 30 min,多层膜中 ZnO 镀膜时间为 20 min。

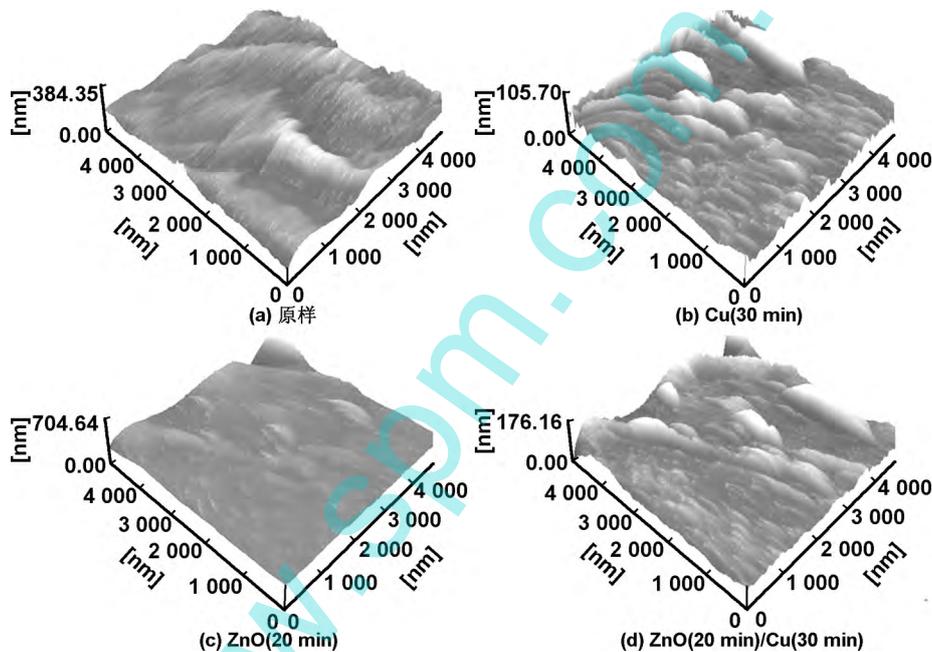


图 1 不同基体条件下沉积 Cu 和 ZnO 薄膜的 AFM 分析

Fig 1 AFM analysis coated with copper and zinc oxide thin films under different substrate conditions

通过图 1(a)和(c)原子力分析可以看出,涤纶织物表面存在明显的凹槽和沟壑,表面不够平整;而在涤纶织物表面沉积一层缓冲层 ZnO 以后,薄膜的均匀性和连续性得到了明显的提高;而由图 1(b)和(d)可以看出,与在涤纶织物表面生长的 Cu 纳米结构薄膜相比,显然在 ZnO 薄膜表面生长的 Cu 膜比在涤纶织物表面生长的 Cu 膜均匀性好,颗粒的匀整性也好^[6]。这可能由于纤维表面的形态与 ZnO 纳米薄膜不同,因此可以认为在不同的生长介质上,薄膜的生长机理不同,由于在多晶基片上生长的薄膜,往往直接形成多晶结构,因此沉积在 ZnO 薄膜上的金属膜,容易形成多晶连续薄膜,颗粒匀整性、致密性要好^[7];另外,缓冲层 ZnO 的引入可以降低基体涤纶织物表面的粗糙度,使织物表面更加光滑^[8-9]。

利用 8573ES 矢量网络分析仪分别测试在不同波段条件下 Cu 单层膜和 ZnO/Cu 多层膜的屏蔽效能值,并对其结果进行了比较,比较结果如图 2 所示。

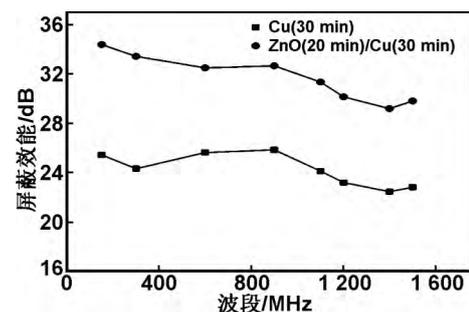


图 2 Cu 单层膜和 ZnO/Cu 多层膜屏蔽效能比较

Fig 2 The comparison of shielding effectiveness of single film copper and multilayer films ZnO/Cu

图 2 结果表明,在相同工艺条件下,多层膜 ZnO/Cu 的屏蔽效能要比单层膜 Cu 的屏蔽效能高 5~10 dB 左右。这是因为引入缓冲层 ZnO 以后,使得涤纶织物表面更加光滑、平整,表面晶体质量得到改善,这样沉积到 ZnO 薄膜表面的 Cu 膜比沉积到涤纶织物表面的 Cu 膜均匀性明显提高;使得多层膜 ZnO/Cu 的电学性能提高,从而电磁屏蔽效能也相应增大。

2.2 ZnO 镀膜时间对多层膜 ZnO/Cu 电学性能影响

在多层膜 Cu 的镀膜时间保持 30 min 不变的情况下,探索 ZnO 的镀膜时间对多层膜方阻的影响如图 3 所示,多层膜的方阻用 SZT-2A 四探针测试仪进行测试(测试条件:温度 23 °C,相对湿度 65%)。在 Cu 镀膜时间为 30 min 不变时,ZnO 镀膜时间的变化对多层膜屏蔽效能的影响如图 4 所示,并对其结果进行了比较。

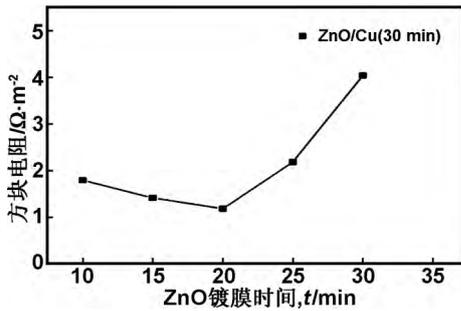


图 3 ZnO 镀膜时间对多层膜方阻影响

Fig 3 Effect of time about coated zinc oxide to the multilayer films shielding effectiveness

由图 3 和 4 可以看出,多层膜 ZnO/Cu 的电学性能随着 ZnO 镀膜时间的增加先提高后下降,当 ZnO 的镀膜时间为 20 min 时,多层膜的方块电阻达到 1.18 Ω/□,屏蔽效能平均值达到 32 dB 左右。这可能是由于 ZnO 层相当于功能层 Cu 的缓冲层,当缓冲层 ZnO 镀膜时间较长时,使得涤纶织物表面晶体质量较好,沉积在 ZnO 上的 Cu 膜均匀性和平整性达到最好,因此有相对较好的电学性能;但当进一步增加 ZnO 镀膜时间,ZnO 表面颗粒会出现原子堆积和团簇现象,从而破坏了原有的均匀性表面,从而电学性能有所下降。

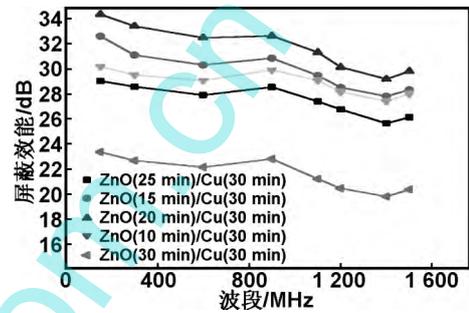


图 4 ZnO 镀膜时间对多层膜屏蔽效能影

Fig 4 Effect of time about coated zinc oxide to the multilayer films resistance

2.3 Cu 镀膜时间对多层膜结构和形貌的影响

多层膜中 ZnO 镀膜时间为 20 min 不变,探究 Cu 镀膜时间对多层膜结构和形貌的影响。随着 Cu 镀膜时间的增加,多层膜的 AFM 形貌分析如图 5 所示。

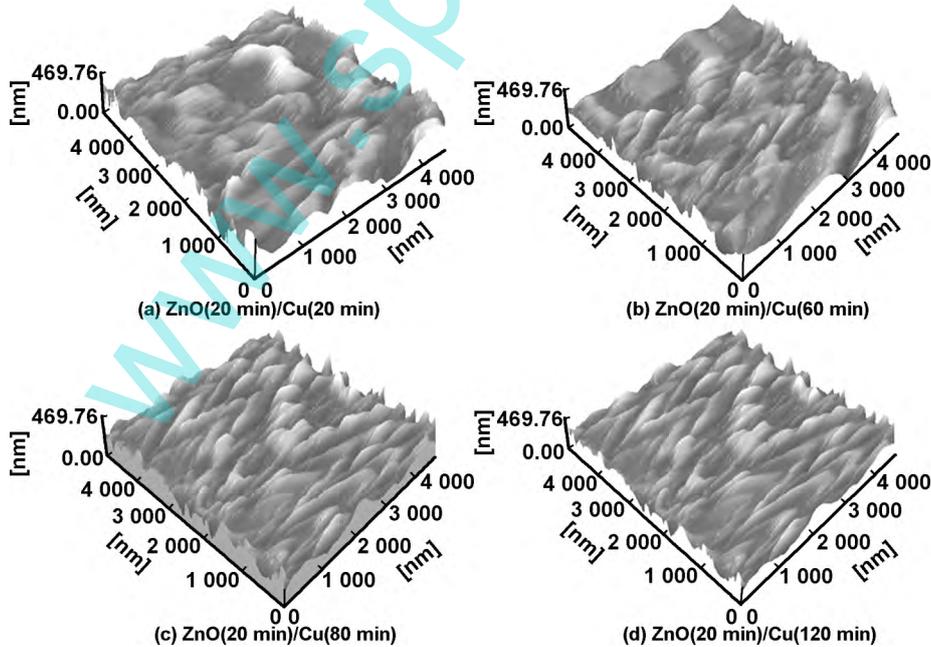


图 5 ZnO/Cu 多层膜的 AFM 形貌图

Fig 5 AFM morphology of ZnO/Cu multilayer films

由图 5 可以看出,在 Cu 镀膜时间是 20 min 时,Cu 颗粒在 ZnO 薄膜表面呈岛状生长方式,未形成连续的薄膜,呈分散的状态分布在 ZnO 薄膜表面;在 Cu

镀膜时间为 60 min 时,岛状结构的颗粒的横向和纵向同时生长,形成团聚然后互相连接在一起;当 Cu 镀膜时间为 80 min 时,薄膜表面的粗糙度得到明显改善,

薄膜更加平整和致密,表面较为光滑,薄膜均匀性得到改善^[10];当镀膜时间为 120 min 时,薄膜表面形貌相对于 80 min 没有明显改变。这是因为在沉积的初期,Cu 靶表面溅射出来的 Cu 粒子经过物理吸附、凝结和表面扩散、互相碰撞形成核结构;随着溅射时间的增加,靶材表面上溅射出来的 Cu 粒子的数量也会随之增多,这样沉积到 ZnO 表面的 Cu 粒子量会增多,后续 Cu 粒子不仅会继续聚集在最先形成的核上,还会在核与核的间隙处形成新的核,这些核经过溅射 Cu 粒子量的不断增多而聚集形成小岛,当溅射时间增大到一定值时,小岛不断生长然后使得岛与岛之间相互连接形成网状连续的薄膜,这样沉积到 ZnO 表面的 Cu 膜就会致密均匀。

2.4 Cu 镀膜时间对多层膜电学性能的影响

在多层膜 ZnO 的镀膜时间保持 20 min 不变的情况下,探索 Cu 的镀膜时间对多层膜方阻和屏蔽效能的影响。利用 SZT-2A 四探针测试仪进行测试(测试条件:温度 23 ℃,相对湿度 65%)多层膜的方阻值如图 6 所示;不同 Cu 的镀膜时间条件下多层膜屏蔽效能的比较则如图 7 所示。

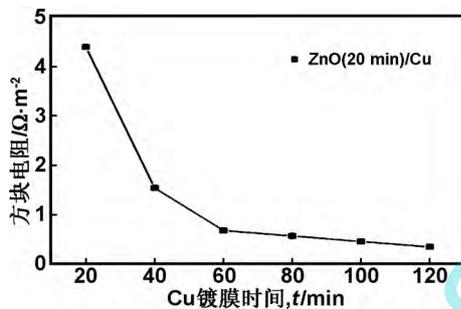


图 6 Cu 镀膜时间对多层膜方块电阻的影响

Fig 6 Effect of time about coated copper to the multi-layer films resistance

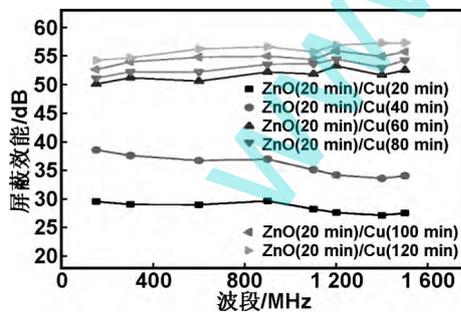


图 7 Cu 镀膜时间对多层膜屏蔽效能的影响

Fig 7 Effect of time about coated copper to multilayer films shielding effectiveness

由图 6 可以得到,Cu 镀膜时间从 20~120 min 的过程中,ZnO/Cu 多层膜的方块电阻不断减小,且镀膜时间超过 60 min 以后,多层膜的方块电阻变化很小。在 Cu 镀膜时间为 20 min 时,方块电阻最大,为 4.39 Ω/□;在 Cu 镀膜时间为 120 min 时,方块电阻最

小,为 0.35 Ω/□。而由图 7 可以看出,随着 Cu 镀膜时间的增加,多层膜的屏蔽效能也在不断增加;当镀膜时间达到 60 min 以后,多层膜的屏蔽效能变化很小;在镀膜时间为 20 min 时,多层膜的高频平均屏蔽效能为 28 dB 左右,当镀膜时间达到 120 min 时,多层膜的高频平均屏蔽效能达到了 56 dB 左右。这是因为当 Cu 镀膜时间为较短时,在 ZnO 表面生长的 Cu 薄膜首先形成岛状结构,这种结构下的薄膜的导电性能较差,所以此时的方块电阻较大,屏蔽效能较低;随着靶材上 Cu 溅射时间的延长和薄膜厚度的增加,后续的 Cu 粒子不断填补了 Cu 薄膜表面的凹槽,形成了连续的薄膜结构,从而多层膜的导电性能和屏蔽效能提高,方块电阻减小,与前面原子力分析的多层膜的形貌结构吻合。

3 结 论

缓冲层 ZnO 的引入,使得涤纶织物表面的均匀性得到大大改善,这样在 ZnO 薄膜表面生长的 Cu 膜比在涤纶织物表面生长的 Cu 膜均匀性好,颗粒的匀整性也有所提高,多层膜 ZnO/Cu 的屏蔽效能会提高 5~10 dB 左右。随着 ZnO 镀膜时间的增加,多层膜 ZnO/Cu 的电学性能先提高后减小,在 ZnO 镀膜时间为 20 min 时,多层膜的电学性能达到最好。随着 Cu 镀膜时间的增加,多层膜 ZnO/Cu 的电学性能先提高,最后趋于稳定;薄膜表面更加光滑、平整和致密,均匀性得到改善;在镀膜时间达到 120 min 时,多层膜的电磁屏蔽效能的平均值达到 56 dB 左右。

参考文献:

- [1] Wei Ning. Study on high performance electromagnetic shielding fabric[D]. Shanghai: Shanghai University of Engineering Science in School of clothing, 2010.
魏 宁.高性能电磁屏蔽织物的研究[D].上海:上海工程技术大学服装学院,2010.
- [2] Yuen C W M, Jiang S Q, Kan C W, et al. Influence of surface treatment on the electroless nickel plating of textile fabric[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(8): 5250-5257.
- [3] Yang Feng, Zhou Shaoxiong, Sun Yonghong. Application of electroless plating in electromagnetic shielding[J]. Surface Technology, 2009, 38(4): 70-71.
杨 锋,周少雄,孙永红.化学镀在电磁屏蔽中的应用[J].表面技术,2009,38(4):70-71.
- [4] Yu Fengbin, Xia Xianghua, Geng Qiuqu, et al. Preparation and performance characterization of electromagnetic shielding fabric[J]. Electro Plating & Finishing, 2009, 27(6): 34-35, 38.
余凤斌,夏祥华,耿秋菊,等.电磁屏蔽织物的制备与性能

- 表征[J]. 电镀与涂饰, 2009, 27(6): 34-35, 38.
- [5] Xu Fengfeng, Wei Qufu, Meng Lingling. Conductivity of silver-coated non-woven fabric deposited by magnetron sputtering[J]. *New Chemical Materials*, 2012, 40(6): 105-107.
- 许凤凤, 魏取福, 孟玲玲. 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.
- [6] Liu Jiangfeng. Preparation and electro-optical properties of ZnO/Ag/ZnO multilayers deposited on fiber substrates [D]. Wuxi: Textile and Clothing College, Jiangnan University, 2008.
- 刘江峰. 纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备、形貌及光电性能研究[D]. 无锡: 江南大学纺织服装学院, 2008.
- [7] He Jianyan, Su Yuanbin, Yang Shulian, et al. Fabrication of GaN films on ZnO buffer layer deposited on Si(111) substrates[J]. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(S1): 162-164.
- 何建廷, 宿元斌, 杨淑连, 等. 以 ZnO 为缓冲层制备硅基氮化镓薄膜[J]. *功能材料*, 2010, 41(S1): 162-164.
- [8] Kwon S H, Kang Y M. Effect of TiO₂ buffer layer thickness on properties of ITZO films deposited on flexible substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(6): 312-317.
- [9] Mihnea Ioan Ionescu, Farid Bensebaa. Study of optical and electrical properties of ZnO/Cu/ZnO multilayers deposited on flexible substrate[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 525(8): 162-166.
- [10] Meng Lingling. Properties and deposition of nanoscale copper films sputtered on polyester fabrics [D]. Wuxi: Textile and Clothing College, Jiangnan University, 2013.
- 孟玲玲. 涤纶基布表面磁控溅射纳米铜膜及性能研究[D]. 无锡: 江南大学纺织服装学院, 2013.

Preparation of ZnO/Cu multilayer films and study on the performance of electromagnetic shielding

SHENG Chengcheng, XU Yang, WEI Qufu

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Nanostructure copper single-layer film and ZnO/Cu multilayer films deposited on the surface of polyester fiber spunlaced nonwovens by magnetron sputtering method. The surface morphology of thin film is analysed by Atomic Force Microscope (AFM). The electrical properties of the sample is tested by four-probe tester and vector network analyzer. Experimental results show that the uniformity and electrical performance of the copper film deposited on the ZnO thin film surface are better than coated on the PET fabric surface. With the same copper deposition time and when the zinc oxide deposition time is increased, the electrical performance of multilayer films ZnO/Cu increase and then decrease. When the zinc oxide deposition time is 20 min, the electrical performance of multilayer films achieve the best one. With the same zinc oxide deposition time and when copper deposition time is increased, the electrical performance and the uniformity of the particles on the surface fabric of multilayer films of ZnO/Cu has experienced the process that first improve and finally tends to be stable. The maximum average shielding effectiveness has reached to 56 dB.

Key words: magnetron sputtering; ZnO/Cu multilayer film; copper single-layer film; atomic force microscope (AFM); electrical properties