

# 等离子体处理对织物表面溅射铜膜性能的影响

孟灵灵<sup>1,2</sup>, 黄新民<sup>1</sup>, 魏取福<sup>2</sup>

(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:** 利用直流磁控溅射法在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜, 研究氧、氩等离子体处理前后涤纶基材表面沉积铜膜的形貌、导电性能和润湿性能的变化。以扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察低温等离子体处理前后纤维表面的粗糙度和纳米铜颗粒大小变化, 并对表面沉积纳米铜织物导电性能、润湿性能进行测试。结果表明, 氧等离子体处理对涤纶基材表面的影响较氩等离子体明显, 其可使纳米铜颗粒分布均匀致密, 显著增加纤维表面的粗糙度和纳米铜颗粒大小, 明显提高纳米铜膜导电性能。处理后, 液滴在样品表面接触角变小, 镀铜织物亲水性能得到明显改善。

**关键词:** 染整; 低温等离子体; 导电性; 润湿性; 织物; 聚对苯二甲酸乙二酯纤维

中图分类号: TS190.645

文献标识码: A

文章编号: 1000-4017(2012)17-0005-03

## Effect of plasma treatment on Cu thin films deposited on polyester fabric

MENG Ling-ling<sup>1,2</sup>, HUANG Xin-min<sup>1</sup>, WEI Qu-fu<sup>2</sup>

(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:** The copper thin films with nano structure are prepared on the surface of polyester plain weave fabric by DC (direct current) magnetron sputtering at room temperature, and the changes in the morphology, electrical properties and wettability of the nano-structured copper thin film before and after oxygen and argon plasma treatment are investigated. The particle sizes and surface roughness of the as-deposited and plasma treated copper thin films are characterized by AFM (atomic force microscope) and SEM (scanning electron microscopy), electrical property and wettability of the copper-deposited samples are also analyzed. The results show that oxygen plasma treatment has more obvious etching effect on the polyester substrate than argon plasma, which makes the better uniformity and compactness of copper film, larger particle sizes, higher surface roughness of copper thin films, and enhanced electrical properties of copper-deposited samples. The contact angle of the water droplet on the sample is relatively smaller and the wettability of copper-deposited fabric is markedly improved with the treatment of oxygen plasma.

**Key words:** dyeing and finishing; low temperature plasma; electrical conductivity; wettability; fabric; polyester fiber

## 0 前言

纳米铜薄膜是一种新型功能材料,具有表面效应、量子效应<sup>[1]</sup>等特性,其导电性能良好,在化工、纺织、医学和电子等行业<sup>[2]</sup>广泛应用。

低温等离子体处理技术是一种对环境友好的表面处理技术,可应用于不同材料的表面处理,以实现清洁、刻蚀或接枝等<sup>[3-7]</sup>。纺织材料表面采用低温等离子体处理技术后,以其为基质沉积纳米铜薄膜,可作为理想的功能材料,并提高纺织品的附加值。

本课题利用直流磁控溅射技术,在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜。为更好地提高薄膜在基材上的附着牢度,本试验采用低温等离子体处理技术对涤纶基材

进行预处理<sup>[8]</sup>,研究氧气、氩气等离子体预处理对涤纶织物表面沉积纳米铜膜形貌、导电性能和润湿性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 材料及设备

**基材** 16 tex × 16 tex, 290 根/10 cm × 190 根/10 cm, 77 g/m<sup>2</sup>, 10 cm × 10 cm 涤纶平纹织物

**靶材** 99.99% 高纯金属 Cu 靶(直径 50 mm, 合肥科晶材料技术有限公司), 高纯氩(99.999%)、高纯氧(99.999%) (无锡华盛气体有限公司生产)

**设备** SK3200LH 超声波清洗器(频率 40 ~ 59 kHz, 上海科导仪器有限公司), HD-4A 型冷等离子体设备(电容耦合外电极型, 电源频率 13.56 MHz, 常州世泰等离子体技术开发有限公司), JZCK-420B 磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司), CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM, 广州本原科技有限公司), HITACHI SU1510 扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司), SZT-

收稿日期: 2012-06-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)资助项目(NO. 2012AA030313) 教育部长江学者和创新团队发展计划(NO. IRT1135)。

作者简介: 孟灵灵(1980-), 女, 讲师, 博士生。主要研究方向为功能纳米材料。

通讯作者: 魏取福, E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn。

2A 四探针测试仪(苏州同创电子有限公司),DCAT21 型接触角测试仪(北京东方德菲仪器有限公司)

### 1.2 样品制备

#### 1.2.1 基材清洗

将涤纶平纹布放入丙酮-蒸馏水(1:1 混合)溶液中,并用超声波洗涤 30 min。浸洗时,用玻璃棒不时轻轻搅动,以去除平纹布表面的有机溶剂、灰尘等杂质。之后,用清水反复漂净,放入 50 °C 的烘箱中烘 20 min,装入样品袋,放入干燥皿中待用。

#### 1.2.2 氧、氩等离子体预处理

将样品袋中的涤纶织物置于低温等离子体真空室内,然后开启真空抽气阀,抽真空至 6 Pa,通入氩气或氧气。将真空气压调至 30 Pa,气流稳定后打开射频电源,射频功率调至 70 W,将样品处理 1 min。然后取出待用。

#### 1.2.3 纳米铜膜制备

采用低温直流磁控溅射法在涤纶织物表面沉积纳米铜薄膜。试验过程中,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,靶材与基材之间距离定为 60 mm,同时样品架以 100 r/min 的恒定速度旋转,以保证铜颗粒能均匀沉积在基材表面。试验时,反应室抽真空至 0.5 mPa,以保证铜膜纯度,通入溅射气体高纯氩(99.999%)预溅射 5 min,以去除银靶表面的杂质,氩气流量设为 20 mL/min;在溅射电压 400 V,电流 0.3 A,气体压强 0.2 Pa 的条件下,制备纳米铜薄膜,镀膜时间 30 min,基材温度为室温。镀层样品标记为 1#、2#、3#,其中 1#样品基材未经等离子体处理,2#、3#样品基材分别经氩、氧等离子体处理 1 min。

### 1.3 表面形貌分析

采用日立 SU1510 扫描电子显微镜(SEM)和 CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM)来表征等离子体处理前后涤纶表面沉积纳米铜膜形态变化。AFM 工作模式为接触式,扫描频率设为 1.2 Hz,扫描范围设为 5 000 nm × 5 000 nm。

### 1.4 导电性能测试

采用 SZT-2A 四探针测试仪测定等离子体处理前后铜膜的方块电阻(温度 23 °C,相对湿度 65%)。因基材表面可能存在不平整,为减少试验误差,在样品表面不同位置进行多次测量,取平均值。

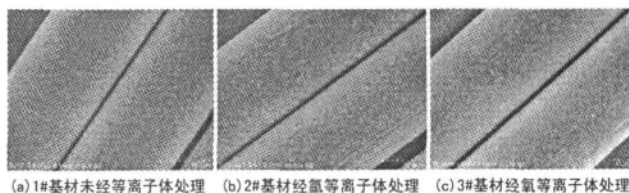
### 1.5 润湿性能测试

采用动态接触角 DCAT21 型测试仪测试样品的静态接触角,样品尺寸 3 mm × 8 mm,同一块样品表面测定 5 个不同位置,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 等离子体预处理对纳米铜膜表面形貌的影响

图 1 为涤纶织物表面溅射纳米铜膜的 SEM 图。

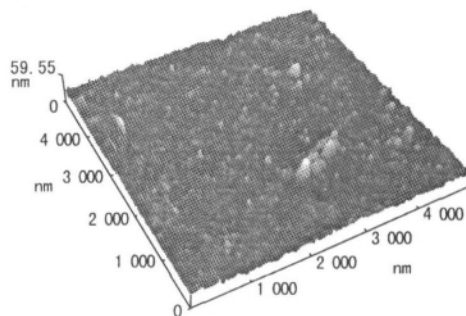


(a) 1#基材未经等离子体处理 (b) 2#基材经氩等离子体处理 (c) 3#基材经氧等离子体处理

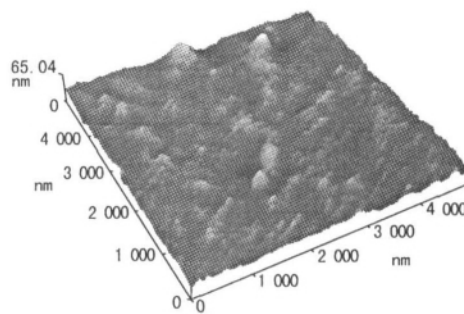
图 1 基材经等离子体处理前后镀铜纤维 SEM 图(3 000 倍)

Fig. 1 SEM pictures of copper-plated fibre before and after plasma treatment of the substrates(3 000 magnification)

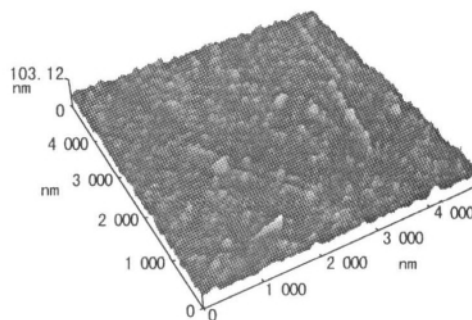
从图 1(a) 可以看出,未经等离子体处理的基材纤维表面比较光滑,无凹坑,纳米铜膜均匀地沉积在纤维表面;图(b)和(c)显示,基材经氩、氧等离子体处理后,纤维表面有明显的刻蚀,较粗糙,并出现凸起状颗粒。借助扫描探针显微镜进一步观察 1#、2#、3#样品表面形貌、粗糙度及颗粒变化,见图 2。



(a) 1#基材未经等离子体处理



(b) 2#基材经氩等离子体处理



(c) 3#基材经氧等离子体处理

图 2 基材经等离子体处理前后纳米铜薄膜形貌

Fig. 2 AFM images of nanoscale copper films on substrates before and after plasma treatment

从图 2 (a) 可以看出, 未经等离子体预处理的涤纶基材表面较光滑, 沉积的纳米铜颗粒分布不均匀。借助 AFM 自带软件对等离子体处理前后纤维表面粗糙度及纳米铜颗粒大小进行分析, 发现 1# 基材纤维表面粗糙度为 2.18 nm, 纳米铜颗粒平均直径为 109 nm。图 2 (b) 中, 基材经氩等离子体预处理后, 表面出现凹凸不平, 纳米铜颗粒基本能覆盖基材表面, 形成完整的薄膜, 纤维表面粗糙度增加至 3.27 nm, 纳米铜颗粒大小减至 105.9 nm。这表明氩等离子体预处理对涤纶基材有一定的刻蚀作用, 使纤维表面粗糙度增加, 比表面积增大, 纳米铜颗粒更容易吸附在纤维表面。图 2 (c) 中, 基材经氧等离子体预处理后, 纤维表面凹凸现象不明显, 但纳米铜颗粒平均直径约为 114.6 nm, 分布较图 2 (b) 均匀致密, 能完全覆盖基材, 其表面粗糙度增加至 4.42 nm, 比表面积继续增大, 更多纳米铜颗粒吸附在纤维表面。图 2 表明, 氧等离子体对镀铜涤纶纤维表面的刻蚀作用非常均匀, 纤维表面形貌发生明显变化; 氩等离子体处理后涤纶纤维表面粗糙程度相对较小, 分布虽较为均匀, 但刻蚀的程度有所减弱。这是因为氩气作为惰性气体, 其等离子体刻蚀的剧烈程度较低, 因而在处理纤维表面时对其形貌产生影响较小<sup>[9]</sup>; 而氧气的化学活泼性强, 对涤纶 (PET) 基材的刻蚀反应作用较强。

### 2.2 等离子体预处理对铜膜导电性能的影响

图 3 显示 1#、2#、3# 试样表面沉积的纳米铜薄膜的方块电阻值。

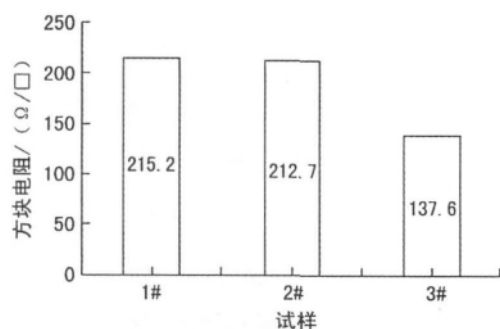


图 3 基材经等离子体处理前后的纳米铜薄膜方块电阻

Fig.3 Sheet resistance of nanoscale copper films on substrates before and after plasma treatment

从图 3 可以看出, 基材表面未经等离子体处理时, 纳米铜膜方块电阻值为 215.2 Ω/□, 经过氩、氧等离子体处理后, 铜膜方块电阻分别为 192.7、137.6 Ω/□, 分别降低了 10.6% 和 36.1%, 导电性能显著提高。这一方面是由于涤纶基材经氧等离子体处理后, 纳米铜颗粒到达涤纶基材表面的几率增加; 另一方面, 与铜薄膜中的自由载流子浓度和迁移率也有关。基材经氧等

离子体处理后, 因带负电荷的氧基团解吸附作用, 薄膜中的氧空位或间质性铜原子增加, 自由载流子浓度增加, 造成电阻率下降<sup>[10]</sup>。基材经过等离子体处理后, 溅射出的铜原子或原子团到达基材表面频率增加, 其能量得到明显增强, 沉积在基底上有足够的能量结晶、迁移等<sup>[11]</sup>, 所以自由载流子的迁移率也较高, 形成的薄膜比较致密, 颗粒尺寸也比较大, 这与图 2 (c) 中结论相一致。同时, 晶粒间界散射较强, 也导致薄膜的电阻率降低。

### 2.3 等离子体预处理对样品润湿性能的影响

图 4 为蒸馏水液滴在经等离子体处理前后的镀铜涤纶织物上的正面形态。



图 4 等离子体处理前后镀铜涤纶织物表面水滴形态

Fig.4 Water droplet shapes on copper-deposited polyester fabrics before and after plasma treatment

如图 4 (a) 所示, 液滴滴在未经等离子体处理的涤纶织物镀铜表面约 20 s 后, 接触角为 97.42°, 状态近似于球形, 在织物表面难以铺开, 说明镀铜涤纶织物的润湿性极差。这是因为涤纶纤维的分子结构中缺少羟基、羧基等亲水性官能团, 水分子与涤纶纤维大分子之间没有直接作用力, 因此在较长时间内都无法将织物润湿<sup>[12]</sup>。图 (b) 和 (c) 为蒸馏水液滴在经低温氩气和氧气等离子体处理过的涤纶织物镀铜表面的润湿状况, 水滴形态由球形不润湿状态逐渐转为铺展的润湿状态, 接触角分别降至 85.09° 和 36.79°, 可见等离子体处理改善了液滴在镀铜涤纶织物表面的渗入效果。这是由于等离子体处理的刻蚀作用增加了纤维表面的粗糙度, 同时也在织物表面引入了一些含氧的极性基团 (如羟基、羧基等), 从而增加了纳米铜颗粒与涤纶纤维间的相互作用力<sup>[13]</sup>。由于氧等离子体预处理使涤纶基材表面变化较氩等离子体处理明显, 液滴在镀铜涤纶织物表面接触角较小, 亲水性能明显提高。

## 3 结论

(1) 低温氧等离子体对涤纶纤维的刻蚀作用较氩等离子体均匀, 纳米铜颗粒均匀致密地分布在纤维表面, 纤维表面粗糙度和纳米铜颗粒大小均明显增加。

(2) 基材表面经氩等离子体处理后, 铜膜方块电阻降低 10.6%, 经氧等离子体处理后降低 36.1%, 导电性能显著提高。

☞ (下转第 11 页)

采用上述最佳工艺,以  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  为媒染剂后媒染真丝,与直接染色作比较,结果见表 2。

表 2 茶树果壳植物染料媒染前后颜色特征值的变化

Table 2 The change of the colour characteristic values of tea nut-shell dye with after mordant dyeing

样品	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$	$H^*$
直接染色	0.47	-0.30	-0.23	-0.21	0.25
$\text{FeSO}_4$ 后媒	-10.43	-2.32	3.07	1.37	4.79
$\text{CuSO}_4$ 后媒	-9.17	-0.55	-0.99	-0.73	0.12

由表 2 可知,媒染后,两个媒染样品的  $L^*$  值均大幅减小,说明织物颜色急剧加深<sup>[13]</sup>,其中  $\text{FeSO}_4$  媒染样品更深; $a^*$  负值越大色光越偏绿光,说明  $\text{FeSO}_4$  媒染样品偏绿光,而  $\text{CuSO}_4$  媒染样品略微偏绿光; $b^*$  值为正偏黄光,为负偏蓝光, $\text{FeSO}_4$  媒染样品明显偏黄光, $\text{CuSO}_4$  媒染样品略微偏蓝光。茶树果壳植物染料直接染色得红棕色。与直接染色相比, $\text{FeSO}_4$  媒染样品色光改变较大,为深棕灰色; $\text{CuSO}_4$  媒染样品略微偏蓝光,为黄棕色,色光改变不大,但色深提高很多。

### 3 结论

(1) 茶树果壳植物染料最佳直接染色条件为: pH 值 3, 温度 90 °C, 时间 50 min, 浴比 1:100。

(2) 媒染剂  $\text{FeSO}_4$  与  $\text{CuSO}_4$  可以大幅提高织物的

(▲上接第 7 页)

(3) 蒸馏水液滴在未经等离子体处理的涤纶织物镀铜表面的接触角为 97.42°, 水滴状态近似于球形, 样品亲水性极差; 但基材经低温氩气和氧气等离子体处理后, 样品表面的接触角分别降至 85.09° 和 36.79°, 水滴形态由球形不润湿状态逐渐转为铺展的润湿状态, 表明氧等离子体处理明显改善样品的亲水性能。

#### 参考文献:

[1] Altman M S, Chung W F, He Z Q, et al. Quantum size effect in low energy electron diffraction of thin films[J]. Applied Surface Science, 2001, 15(169/170): 82-87.

[2] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 1-3.

[3] 苏远, 彭赛平, 彭细毛. 等离子体处理丙纶纤维上染率的研究[J]. 化工时刊, 2007, 21(7): 26-28.

[4] 张惠芳, 魏宁, 沈勇, 等. 等离子体在化学镀电磁屏蔽织物粗化中的应用[J]. 印染, 2010, 36(13): 5-7.

[5] 王鸿博, 高秋瑾, 王银利, 等. 等离子体预处理对丙纶基材溅射银薄膜的影响[J]. 印染, 2009, 35(15): 10-12.

[6] 杨浩, 方志, 解向前, 等. 均匀介质阻挡放电用于材料表面改性的

色深, 两者最佳用量均为 4%; 选用后媒染的方式,  $\text{FeSO}_4$  可染得深棕灰色,  $\text{CuSO}_4$  可染得黄棕色。○○

#### 参考文献:

[1] 叶乃兴, 常玉玺, 郑德勇等. 茶树果实的特性、功能成分与利用[J]. 茶叶科学技术, 2011(2): 1-6.

[2] 侯如燕, 宛晓春, 黄继珍. 茶籽的综合利用[J]. 中国食物与营养, 2003(5): 24-26.

[3] 邢朝宏, 李进伟, 金青哲. 我国油茶籽的综合利用[J]. 粮油食品科技, 2011, 19(4): 13-16.

[4] 聂海瑜. 油茶籽的综合利用[J]. 粮油加工, 2004(6): 39-41.

[5] 郑生宏, 李大祥, 方世辉等. 茶籽壳酸水解制备木糖工艺研究[J]. 茶叶科学, 2011, 31(3): 195-200.

[6] 朱琴, 周建平. 茶籽壳的加工应用[J]. 果蔬加工, 2007(3): 36-37.

[7] 何焕清, 黄永红. 茶籽壳栽培茶树菇研究初报[J]. 广东农业科学, 2004(4): 28-29.

[8] 李慧玲, 吴明华, 林鹤鸣. 茶多酚-铜络合物的合成及其抗菌、消臭性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2008, 25(3): 266-270.

[9] 阎克路. 《染整工艺学教程》(第一分册)[M]. 中国纺织出版社, 2005: 211-212.

[10] Mamiko Yatagai, Yoshiko Magoshi, Mary A. Becker. Degradation and Color Fading of Silk Fabrics Dyed with Natural Dyes and Mordants[J]. American Chemical Society, 2001, 7(7): 86-97.

[11] 刘俊辉, 孙卫国, 陈莉. 板栗壳植物染料的提取及对毛织物的染色性能[J]. 毛纺科技, 2008(12): 13-16.

[12] 李汝勤, 宋钧才. 《纤维和纺织品测试技术》(第二版)[J]. 东南大学出版社, 264-267.

[13] 影响[J]. 印染, 2009, 35(10): 49-54.

[7] YOON Y, MOON H S, LYOO W S, et al. Super hydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 75(2): 246-250.

[8] 霍纯青, 桑利军, 陈强, 等. 等离子体处理提高金属镀层与有机基底附着力的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(4): 379-382.

[9] Krump H, Hudec I, Jasso M, et al. Physical-morphological and chemical changes leading to an increase in adhesion between plasma treated polyester fibres and a rubber matrix[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(12): 4264-4278.

[10] 杨田林, 韩圣浩, 高绪团. 溅射氩分压对 ITO 透明导电薄膜光电特性的影响[J]. 光电子技术, 2003, 23(2): 78-82.

[11] Wang Fang-Hsing, Chang Hung-Peng, Tseng Chih-Chung, et al. Effects of H<sub>2</sub> plasma treatment on properties of ZnO: Al thin films prepared by RF magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2011(205): 5269-5277.

[12] 张春明. 常压等离子体处理对涤纶织物的颜料喷墨印花性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010: 57-59.

[13] 王春莹. 聚酯低温等离子体表面改性及喷墨印花引用性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011: 68-69.