



沉积纳米 TiO₂ 织物的表征及其光学透射性能

徐 阳, 邵东锋, 魏取福, 朱 贺, 张 靖

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

摘 要 在室温条件下采用直流磁控反应溅射方法,在涤纶纺粘非织造织物表面沉积纳米二氧化钛(TiO₂)薄膜。采用原子力显微镜(AFM)和X射线光电子能谱(XPS)对不同溅射时间的薄膜表面形貌和化学结构进行表征,同时研究在不同溅射时间条件下制备的沉积纳米TiO₂织物的光学透射性能。实验表明:在薄膜成膜生长过程中,薄膜表面化学结构变化不大,但薄膜生长速率和表面形貌出现了较为明显的阶段性变化,随溅射时间的增加,薄膜的连续性和致密性增加,沉积TiO₂织物的抗紫外线透射能力加强。

关键词 直流反应磁控溅射;纳米二氧化钛;涤纶非织造织物;表征;透射率

中图分类号:TS 174 文献标志码:A

Characterization of TiO₂ deposited fabrics and their light transmittance

XU Yang, SHAO Dongfeng, WEI Qufu, ZHU He, ZHANG Jing

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract Nanoscale titanium dioxide (TiO₂) functional films were prepared on the surface of nonwoven polyester fabric at room temperature by DC reactive magnetron sputtering process. The surface morphology and the compositional properties of TiO₂ films were characterized by atomic force microscope (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The transmission properties of the fabrics with TiO₂ films prepared under different sputtering times were analyzed. The test results showed that the compositional properties changed little in the growing of films, but the growing rate and the surface morphology changed evidently. The increase of the sputtering time led to the increase in the continuity and compactness of TiO₂ films. The ultra-violet (UV) absorption by the polyester nonwoven fabric with TiO₂ films was enhanced by increasing the sputtering time within a proper range.

Key words DC reactive magnetron sputtering; nanoscale titanium dioxide; polyester nonwoven fabric; characterization; transmittance

纳米二氧化钛(TiO₂)具有优异的光催化和紫外屏蔽性能^[1],将其应用在纺织品上,可赋予织物抗菌、自清洁和紫外防护等多种功能,是当前功能纺织品研究开发的热点。磁控溅射法是目前沉积TiO₂薄膜较为理想的方法之一,制备的纳米薄膜具有均匀、稳定、致密、溅射过程易于控制且没有化学污染等优点^[2]。另外,使用直流磁控溅射法,在良好的真空条件下,基底温度不需要很高就可以制备出高质量的TiO₂薄膜^[3],这对于耐热性能相对较差的纺织

材料来说更具有实际应用价值。

近期有学者采用磁控溅射方法在纺织材料表面沉积了TiO₂薄膜,同时运用掺杂、复合等工艺对提高沉积TiO₂织物的光催化、抗菌等功能进行了研究^[4-7]。而讨论纺织基材表面TiO₂薄膜生长行为、表面结构形貌对成膜质量和织物功能影响的研究却很少。薄膜的成核和生长行为决定着薄膜的化学组成、微观结构、缺陷状态等,进而影响着薄膜的物理特性^[8],因此,本文研究在室温条件下采用直流磁控

收稿日期 2008-10-08 修回日期 2009-03-20

基金项目:教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-06-0485);江苏省自然科学基金资助项目(BK2008106)

作者简介:徐阳(1964—),男,副教授,博士生。研究方向为功能纺织材料。E-mail:zh3212@vip.sina.com。

反应溅射方法,在涤纶纺粘非织造织物(PET)表面沉积纳米 TiO_2 薄膜,采用原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)对薄膜进行表征,观察不同溅射时间段薄膜的成核和生长行为,及其对 PET 基 TiO_2 薄膜表面形貌、成膜质量的影响,同时研究了经不同溅射时间制备的沉积 TiO_2 织物的光学透射性能。

1 实验部分

1.1 材料

基材:涤纶纺粘非织造织物,尺寸 $6\text{ cm} \times 6\text{ cm}$,面密度为 $(100 \pm 1)\text{ g/m}^2$ 。靶材:99.99% 纯金属 Ti 靶($\Phi 50\text{ mm}$,中科院沈阳金属研究所)。

1.2 仪器

KQ-50B 型超声波洗涤器(昆山超声仪器有限公司),JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),FTM-V 膜厚监控仪(上海泰尧真空科技有限公司),CSPM3300 原子力显微镜(广州本原公司),ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo 公司),TU-1901 紫外-可见光光谱仪(北京普析通用仪器有限责任公司)。

1.3 沉积 TiO_2 织物的制备方法

1.3.1 基材预处理

将 PET 织物试样放入丙酮溶液中,用超声波洗涤器洗涤 30 min,以去除织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后放入 $40 \sim 45\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干。

1.3.2 制备工艺

以高纯金属 Ti 靶为靶材,经预处理的织物为基材,采用直流磁控反应溅射设备制备沉积纳米 TiO_2 织物。为控制沉积时基材的温度,避免由于高温而发生的基材变形,采用水冷装置冷却基片。为使溅射反应产生的 TiO_2 粒子能均匀附着在基材上,实验过程中,样品架以 100 r/min 的转速旋转。为保证纳米 TiO_2 结构层的纯度,先将反应室抽至本底真空 1.5 mPa ,然后冲入高纯氩气(99.99%)作为溅射气体,氧气(99.99%)为反应气体。每次溅射前,先在氩气体中放电 5 min 左右以除去靶表面氧化物。根据前期实验分析,本文实验选定溅射功率为 50 W ,工作压强为 0.3 Pa ,氧气流量为标准状态 10 mL/min ,氩气流量为 80 mL/min ,靶与基材间距为 60 mm ,通过控制不同的溅射时间制备沉积纳米 TiO_2 织物。织物表面 TiO_2 薄膜厚度由随机膜厚监

控仪进行检测。

1.4 表征

用原子力显微镜对薄膜表面形貌进行表征。并利用 AFM 随机分析软件(Imager 4.40)对薄膜表面集聚的纳米 TiO_2 颗粒的大小、表面粗糙度以及薄膜截面形貌进行分析。

用 X 射线光电子能谱仪对薄膜化学结构进行分析。XPS 测量采用单色 Al $\text{K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$) X 射线作为激发源,功率 225 W 。实验过程中分析室的真空度保持在 $1 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ 以上。在 X 光电子能谱分谱中,采用了 $\text{C}1\text{s}$ 的结合能 $E_b = 284.6\text{ eV}$ 进行校正定标。

1.5 性能测试

利用紫外-可见光光谱仪对沉积纳米 TiO_2 织物的可见-紫外光透射率进行测试。光源采用氙灯,单光束测量。光波波长移动范围 $300 \sim 600\text{ nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 AFM 分析

图 1 为 PET 原样表面和在不同溅射时间工艺条件下制备的 PET 基 TiO_2 膜表面 AFM 形貌。可看出,随沉积时间的不同,薄膜表面形貌有较大差异。由图 1(a)可看出,未经溅射处理的 PET 纤维表面较为平整,有类似波纹状的原纤组织和疑似未洗净的杂质颗粒,平均粗糙度为 1.24 nm 。图 1(b)为溅射 20 min 的薄膜表面形貌,由图可知, TiO_2 粒子已沉积于基材表面并形成集聚,粒子平均直径 58.3 nm ,集聚颗粒平坦且表面尺寸较大,颗粒分布松散,表面粗糙度达到了 7.65 nm 。当沉积 60 min 后,如图 1(c)所示,连续的 TiO_2 薄膜已经完全形成,粒子平均直径 31.5 nm ,薄膜表面颗粒均匀致密,表面粗糙度 3.46 nm 。当溅射时间达到 100 min 时,薄膜表面形貌如图 1(d)所示,溅射粒子在表面部分区域重新积聚,虽然粒子平均直径为 28.2 nm ,与溅射 60 min 时薄膜表面颗粒平均直径相差不大,但薄膜表面粗糙度却增加了近 30%,达到了 4.55 nm 。

由膜厚监控仪检测的薄膜厚度随沉积时间的变化如图 2 所示。由图可知,在薄膜成膜生长过程中,膜厚的增加并非完全线性。在 100 min 的溅射时间里,薄膜生长速率出现了较为明显的阶段性变化。

上述薄膜表面形貌和厚度随溅射时间的变化过程基本反映了 TiO_2 粒子在 PET 基表面沉积生长的

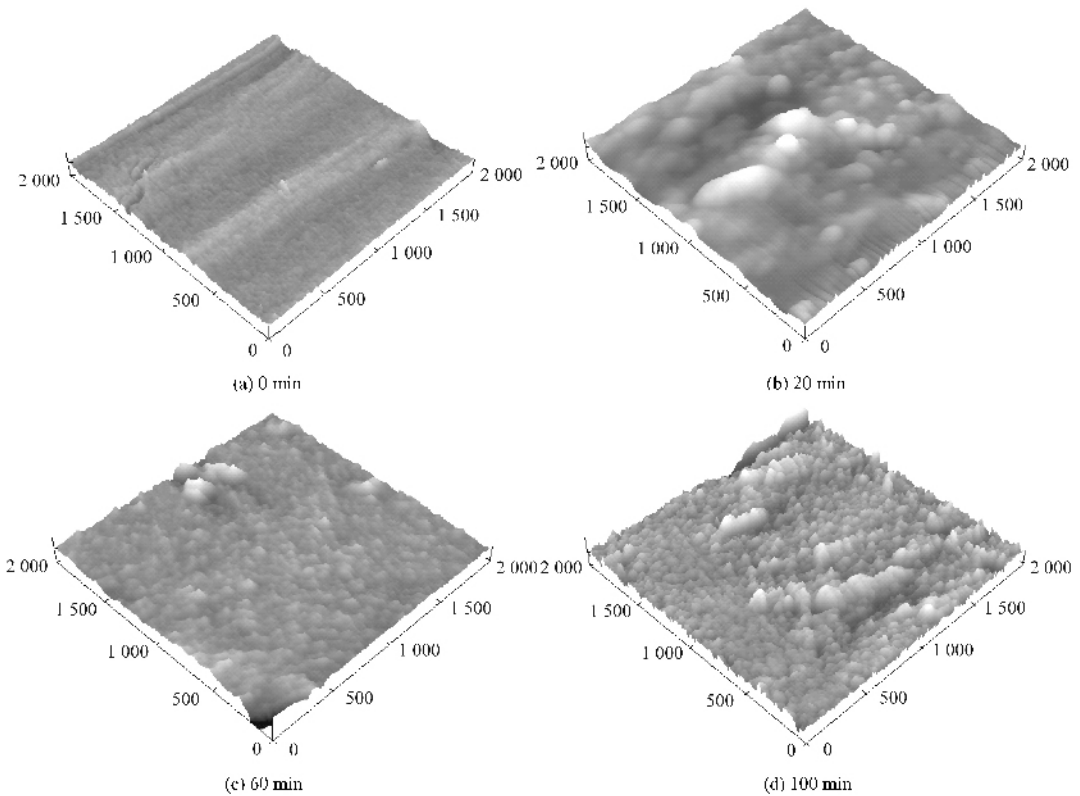


图 1 不同溅射时间制备的 PET 基 TiO_2 薄膜表面 AFM 形貌 (2 000 nm × 2 000 nm)

Fig.1 AFM images of TiO_2 films on PET substrate under different sputtering time (2 000 nm × 2 000 nm)

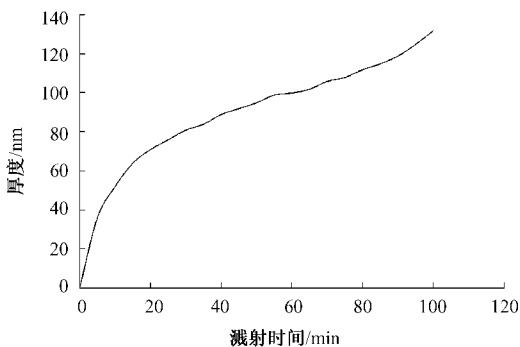


图 2 薄膜厚度随溅射时间的变化曲线

Fig.2 Curve of film thickness and sputtering time

整个成膜演变过程。磁控溅射法是利用磁场强大的能量轰击溅射靶材,在基材表面沉积纳米薄膜^[9]。在溅射开始时,从 Ti 靶溅射出的 Ti 原子和 O 原子反应结合并以一定的能量沉积于基材表面。由于 PET 纤维表面并非完全光洁平整,存在缺陷位,如凹凸点、杂质等,根据磁控溅射薄膜生长的动力学研究^[8],在成膜初期,沉积粒子在基材表面的缺陷位集聚成核,并迅速生长,薄膜厚度在这一时期增加明显,同时较大的缺陷位集聚颗粒导致薄膜表面平均集聚颗粒尺寸以及表面粗糙度较大,图 1(b)正是反映了溅射初期薄膜粗糙、集聚颗粒松散的表面形貌。

随沉积时间的推移,明显的原表面缺陷位成核过程基本结束,薄膜表面颗粒主要以沉积生长过程为主,薄膜生长速率明显降低,薄膜厚度增加缓慢。由于 TiO_2 粒子以一定的能量沉积于薄膜表面,因此其对初步形成的薄膜表面具有轰击作用,抑制了原大颗粒生长,同时在薄膜表面产生轰击缺陷, TiO_2 粒子在表面轰击缺陷位成核生长,使得未成核区域的面积和原缺陷位大表面颗粒面积不断减小,颗粒密度逐渐增加,薄膜的连续性、致密性和均匀性提高,形成如图 1(c)所示较为平整致密的表面形貌。随着溅射时间的进一步增加,相对平整的薄膜表面开始出现新的轰击缺陷, TiO_2 粒子在平整薄膜表面的部分区域再次成核生长,如图 1(d)所示。由于溅射功率等主要溅射工艺参数相同,因此这一时期与 60 min 薄膜表面形貌相比,同为轰击缺陷位成核生长的颗粒平均粒径变化不大,但表面粗糙度有所增加,薄膜生长速率也随之有所增加。和溅射初期在原纤表面缺陷位生长的薄膜表面粗糙度相比,这一时期薄膜表面粗糙度变化要小得多。

用锋利刀片将溅射 100 min 样品以一定角度斜切,由 Imager 软件对切面膜基界面进行分析,从侧面观察薄膜生长情况。如图 3 所示, TiO_2 粒子在 PET

基材表面集聚成核生长过程显示出典型的柱状生长特征。在拟定的溅射工艺条件下,薄膜是由致密的柱状生长颗粒结合而成。

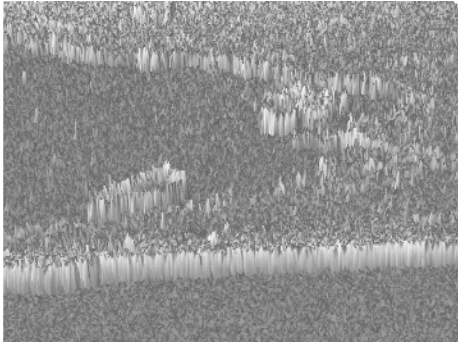


图 3 膜基截面 Imager 分析图(5 000 nm×3 600 nm)
Fig.3 Section image of film and substrate
(5 000 nm×3 600 nm)

2.2 XPS 分析

用 X 光电子能谱对原样和溅射时间分别为 20、60、100 min 样品进行表面成分分析。样品全谱扫描结果如图 4 所示。由图可知,原样表面只有构成 PET 高分子的 C 和 O 元素,在溅射后出现了 Ti 元素,同时 Ti 元素的含量随溅射时间的增加而增加。

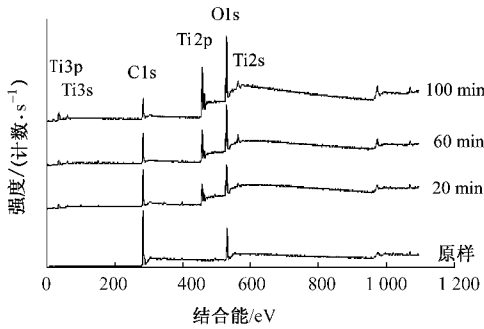


图 4 样品 XPS 全谱扫描图

Fig.4 XPS survey spectra of samples

对原样和溅射样表面 Ti 和 O 元素 XPS 分析数据见表 1。由表可知,原样表面 O1s 的结合能谱峰位于 531.57 eV 和 533.2 eV 处,前者对应于原样表面物理吸附水中羟基(—OH)的氧^[10],后者则是 PET 大分子中酯基(O—C=O)的氧^[11]。随着溅射的进行,薄膜表面出现了和 Ti 结合的 O 特征峰,并随溅射时间的增加,结合能有所增加,分别为 529.45、529.51、529.53 eV。而溅射 20 min 时,酯基中氧的结合能(532.17 eV)较之原样(533.20 eV)有所下降,说明沉积于 PET 表面的 TiO₂ 与 PET 表面大分子间形成了一定的化学键合,增加了薄膜与基材之间的结合强度。同时说明在溅射 20 min 时,PET 基材表面还

未形成连续致密的薄膜。而在溅射 60 min 后,连续致密的薄膜已经形成,且厚度超过了 XPS 所能检测的深度极限,所以溅射 60 min 和 100 min 样品都未能检测到基材中的 O 元素。由表 1 还可知,在溅射时间为 20、60、100 min 时薄膜表面 Ti2p 结合能分别为 458.24、458.33、458.37 eV,与标准的 TiO₂ 单晶图谱接近,表明沉积在 PET 表面的为 Ti⁺⁴^[12],同时说明在充足氧气作为反应气体的反应溅射过程中,溅射时间对沉积粒子的价态没有影响。由于表中薄膜表面 Ti 原子百分含量和与之相结合的 O 原子的百分含量之比都近似为 1:2,可以说明在 PET 非织造布表面,以纯 Ti 为靶材,以 O₂ 为反应气体,采用反应磁控溅射法所沉积的薄膜为 TiO₂ 薄膜。

表 1 薄膜表面 Ti、O 元素 XPS 分析

Tab.1 XPS analysis of Ti and O elements in samples surface

试样处理时间	元素	结合能/eV	原子含量/%	Ti 与 O 原子含量比
原样	O1s(—OH)	531.57	14.69	—
	O1s(O—C=O)	533.20	7.47	
	Ti2p	458.24	7.86	
20 min	O1s(Ti—O)	529.45	16.12	1:2.051 2
	O1s(—OH)	531.38	11.92	
	O1s(O—C=O)	532.17	5.77	
60 min	Ti2p	458.33	12.89	1:2.003 3
	O1s(Ti—O)	529.51	25.82	
	O1s(—OH)	531.55	14.32	
100 min	Ti2p	458.37	13.84	1:2.0015
	O1s(—OH)	531.47	12.77	

2.3 透射率分析

图 5 示出 PET 原样以及溅射时间为 20、60、100 min 工艺条件下制备的沉积纳米 TiO₂ PET 织物试样光学透射率曲线。

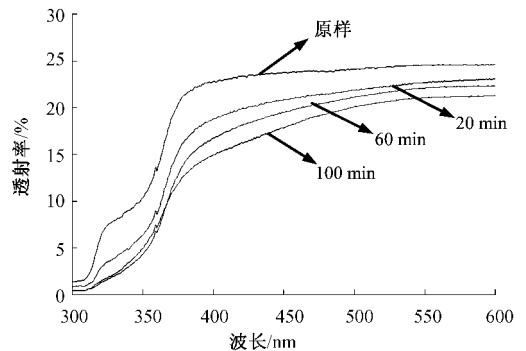


图 5 试样光学透射率曲线

Fig.5 Transmittance spectra of TiO₂ coated samples

由图 5 可看出,在可见光区(波长 400 ~ 600 nm)沉积 TiO₂ 织物试样都体现出较高的透射

率反映了 TiO₂ 薄膜的透明特征。试样与原样、以及试样之间透射率的差异主要是薄膜表面粗糙度和薄膜厚度的不同。薄膜表面粗糙度大,透射率降低;在溅射反应室真空度不够的情况下,随溅射时间的增加,薄膜厚度增加,透射率降低。图 5 还表明,在 340 nm 以下波长范围内,沉积纳米 TiO₂ 织物试样透射率明显低于原样,相对差值近 50%,体现出 TiO₂ 薄膜对紫外光强烈吸收能力。这主要是由于纳米 TiO₂ 作为一种氧化物半导体材料,禁带宽度(3.2 eV)较大,对可见光几乎不吸收,对 340 nm 以下紫外线具有良好的吸收特性^[13]。60 min 和 100 min 试样的透射率在低于 340 nm 波长范围内接近重合,且明显低于 20 min 试样,这说明在一定范围内,随着溅射时间的增加,薄膜连续性、均匀性和致密性增加,对紫外光吸收能力逐渐增强。当连续均匀致密的薄膜形成后,再增加溅射时间,提高薄膜沉积厚度,其紫外光吸收能力的增加并不明显。

3 结 论

在室温条件下采用直流磁控反应溅射方法,在涤纶纺粘非织造织物表面沉积了纳米 TiO₂ 薄膜。在薄膜生长初期,纳米 TiO₂ 粒子在 PET 基材表面缺陷位集聚成核生长,薄膜松散粗糙,随溅射时间的增加,薄膜连续性、均匀性和致密性增加,在连续、致密的薄膜形成后如再增加溅射时间,TiO₂ 粒子又将在新的轰击缺陷位集聚成核生长,使得 PET 基 TiO₂ 薄膜在成膜生长过程中,薄膜生长速率和薄膜表面形貌出现了较为明显的阶段性变化。进而影响了薄膜质量和功能性。随着溅射时间的增加,薄膜表面化学结构变化不大,但薄膜连续性和致密性增加,对紫外光吸收能力逐渐增强。当连续均匀致密的薄膜形成后,再增加溅射时间,提高薄膜沉积厚度,其紫外光吸收能力的增加并不明显。

FZXB

参考文献:

- [1] FUJISHIMA Akira, RAO Tata N, TRYK Donald A. Titanium dioxide photocatalysis [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 29(1): 1 - 21.
- [2] TAKEDA Satoshi, SUZUKI Susumu, ODAKA Hidefumi, et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 338 - 344.
- [3] BOUKROUH S, BENSABAHA R, BOURGEOIS S, et al. Reactive direct current magnetron sputtered TiO₂ thin films with amorphous to crystalline structures [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(18): 6353 - 6358.
- [4] WEI Qufu, HUANG Fenglin, HOU Dayin, et al. Surface functionalisation of polymer nanofibres by sputter coating of titanium dioxide [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(22): 7874 - 7877.
- [5] 赵晓燕,王鸿博,高卫东,等.磁控溅射制备稀土激活 TiO₂ 复合抗菌非织造布 [J]. 纺织学报, 2008, 29(3): 38 - 41.
ZHAO Xiaoyan, WANG Hongbo, GAO Weidong, et al. Preparation and characterization of anti-bacterial nonwovens by magnetron sputtering rare-earth activated TiO₂ onto PET fabric [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(3): 38 - 41.
- [6] AWITOR K O, RIVATON A, GARDETTE J L, et al. Photo-protection and photo-catalytic activity of crystalline anatase titanium dioxide sputter-coated on polymer films [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(8): 2286 - 2291.
- [7] 徐阳,魏取福,汪莹莹,等.负载纳米 TiO₂ 织物的制备及甲醛降解 [J]. 纺织学报, 2007, 28(5): 96 - 99.
XU Yang, WEI Qufu, WANG Yingying, et al. Preparation of nano-scale TiO₂ coated fabrics and their formaldehyde degrading effect [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(5): 96 - 99.
- [8] 刘志文,谷建峰,孙成伟,等.磁控溅射 ZnO 薄膜的成核机制及表面形貌演化动力学研究 [J]. 物理学报, 2006, 55(4): 1065 - 1074.
LIU Zhiwen, GU Jianfeng, SUN Chengwei, et al. Study on nucleation and dynamic scaling of morphological evolution of ZnO film deposition by reactive magnetron sputtering [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(4): 1065 - 1074.
- [9] 刘江峰,邓炳耀,高卫东.纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜表面形貌的 AFM 观察 [J]. 纺织学报, 2008, 29(8): 24 - 29.
LIU Jiangfeng, DENG Bingyao, GAO Weidong. AFM observation on the surface morphology of ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited on fiber substrates [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(8): 24 - 29.
- [10] ZHANG Wenjie, LI Ying, ZHU Shenglong, et al. Influence of argon flow rate on TiO₂ photocatalyst film deposited by DC reactive magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(2 - 3): 192 - 198.
- [11] 杨喜昆,柳清菊,朱忠其,等. TiO₂/SnO₂ 复合薄膜光诱导超亲水性机理的 XPS 研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(1): 101 - 104.
YANG Xikun, LIU Qingju, ZHU Zhongqi, et al. XPS study on mechanism of photo-induced super-hydrophilicity of TiO₂/SnO₂ composite film [J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(1): 101 - 104.
- [12] LIU Baoshun, ZHAO Xiujian, ZHAO Qingnan, et al. The effect of O₂ partial pressure on the structure and photocatalytic property of TiO₂ films prepared by sputtering [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 90(1): 207 - 212.
- [13] 邹博,吴凤清,阮圣平,等.纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其紫外光吸收性能的研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(5): 618 - 620.
ZOU Bo, WU Fengqing, RUAN Shengping, et al. Preparation of nanocrystalline TiO₂ thin film and study of its UV adsorption ability [J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(5): 618 - 620.