

双面纺织屏蔽材料的制备及 CuO 抗氧化性能研究

盛澄成 徐 阳* 魏取福 乔 辉

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘 要 采用磁控溅射法在纺织基材表面沉积了 Cu 薄膜和 Cu/CuO 复合薄膜。在相同镀膜时间下对单面 Cu 薄膜和双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能进行了测试与分析;并对双面 Cu 薄膜和 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料的抗氧化性能进行了对比测试。结果表明:双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能高于单面 Cu 薄膜屏蔽材料;将双面 Cu 薄膜屏蔽材料和 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料放置在相同室温环境中 120d,双面 Cu 薄膜屏蔽材料发生了严重的氧化;Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料虽然出现部分氧化,但整体性能完好,表现出较好的抗氧化效果。

关键词 磁控溅射,Cu 薄膜,Cu/CuO 复合薄膜,屏蔽效能

Research on preparation and antioxidant property of double textile electromagnetic shielding material

Sheng Chengcheng Xu Yang Wei Qufu Qiao Hui

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

Abstract Copper film and Cu/CuO composite film deposited on the surface of textile substrate by magnetron sputtering method. The shielding effectiveness of single and double copper shielding material was tested and analyzed under the same coating time. The comparison of copper film and Cu/CuO composite film was tested with respect to antioxidant property. Results showed that electromagnetic shielding property of double copper film was obvious better than single copper film. Putting the double copper film and Cu/CuO composite film in the same room temperature under 120d, double film was serious oxidative. However, composite film was slight oxidative, the whole property was great, and it had great antioxidant property.

Key words magnetron sputtering, copper film, Cu/CuO composite film, shielding effectiveness

当今社会,随着科技的进步,电子设备的发展越来越迅速,而这些电子设备产生的电磁波对人体身心健康构成了重大隐患^[1];另外,电磁波还会对一些军事装备和精密仪器的运转产生影响^[2-3]。这使得电磁屏蔽材料的发展成为必然。传统的电磁屏蔽材料大多是单面屏蔽材料,且屏蔽效能普遍很低。近年来,双面屏蔽材料越来越受到科研工作者的关注^[4-5],相对于单面屏蔽材料,双面屏蔽材料在屏蔽结构的优化上有更大的设计空间,通过合理的优化设计,可使材料的屏蔽效能得到大大提高。然而,制备好的屏蔽材料在室温环境中放置一段时间以后,会出现氧化问题,严重影响其性能和应用。目前,国内外研究最多的抗氧化方法主要有基体改性法和涂

层法^[6]。基体改性法的主要缺陷是改性后的试样由于组分的改变,其屏蔽效能大大下降;涂层法的基本原理是在材料表面制备抗氧化涂层,以阻挡 O₂ 向基体中扩散,从而使材料具有一定的抗氧化性能。

因此,本研究从生产实际出发,在柔性纺织基材的表面沉积了导电性能良好的单面、双面 Cu 薄膜以及 Cu/CuO 复合薄膜。并分别对单面和双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能进行了测试比较,对双面 Cu 薄膜和 Cu/CuO 复合薄膜的抗氧化性能进行了对比。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

涤纶水刺非织造布(面密度 500g/m²),江苏菲

基金项目:江苏省自然科学基金(BK20150155);江苏省产学研联合创新资金(BY2014023-23)

作者简介:盛澄成(1991-),男,硕士,主要研究方向为功能纺织材料。

联系人:徐阳(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为功能纺织材料。

特滤料有限公司;金属铜靶(99.999%)。

高真空多功能磁控溅射设备(JZCK-420B 型),沈阳聚智科技开发有限公司,直流源最大功率为 500W;矢量网络分析仪(8573ES 型),东南大学;X 射线能谱仪(EDX,S-4800 型),日本日立公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 预处理

将聚酯(PET)水刺非织造布剪成外径为 115mm,内径为 12mm 的圆环状试样,放入丙酮(分析纯)与蒸馏水以 1:1(质量比)混合的溶液中超声洗涤 40min,以去除 PET 水刺非织造布表面的灰尘和有机溶剂等杂质,放入约 60℃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

采用直流磁控溅射法在纺织纤维基材表面分别沉积了单面、双面 Cu 薄膜以及 Cu/CuO 复合薄膜,CuO 薄膜是在总流量为 24sccm、不同 Ar/O₂ 流量比下制备的。靶材和基材之间的距离为 100mm,设定样品架以 100r/min 的速度旋转。为保证 Cu 和 CuO 薄膜的纯度,本体真空度抽到 5.0×10⁻⁴Pa,然后通入高纯 Ar(99.999%),预溅射 15min,以除去 Cu 靶材表面的杂质。其他工艺参数经过前期摸索确定为:Cu 溅射功率为 100W,溅射压强为 0.6Pa。实验过程中,采用水循环冷却装置将基材温度控制在室温。

1.3 薄膜表面化学成分分析及性能测试

采用 EDX 对所制备样品的化学成分进行分析;双面 Cu 薄膜屏蔽材料和 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料的屏蔽效能使用矢量网络分析仪,按照法兰同轴法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 双面 Cu 薄膜屏蔽材料的电磁屏蔽效能分析

利用矢量网络分析仪分别对单面和双面 Cu 薄膜屏蔽材料的电磁屏蔽效能进行测试,结果见图 1。

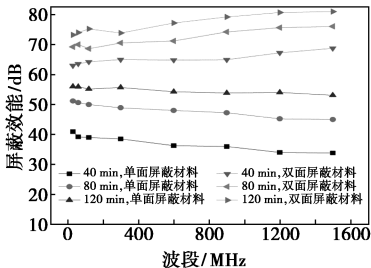


图 1 单面和双面 Cu 薄膜屏蔽材料的电磁屏蔽效能变化曲线图

由图可知,在总镀膜时间相同时,双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能要比单面 Cu 薄膜屏蔽材料高出 20~30dB。根据 Schelkunoff 等效传输线法得出了多层屏蔽体的理论计算公式^[7],本实验中单面屏蔽材料视为双层屏蔽体,双面屏蔽材料视为三层屏蔽体,单面屏蔽材料的物理模型见图 2(其中,上边是绝缘介质层,下边是金属屏蔽层)。

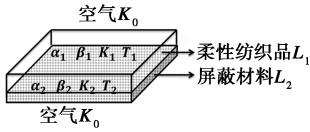


图 2 单面薄膜屏蔽材料物理模型图

(α_n, β_n 为第 n 层材料的涡流系数; K_n 为第 n 层材料的本征阻抗; T_n 为第 n 层材料的传播常数; K_0 为空气的本征阻抗)

将单面屏蔽材料中的 $n=2$ 代入 Schelkunoff 多层薄膜屏蔽理论计算公式当中,则得到式(1):

$$SE = 20\log_{10} | e^{T_1 L_1 + T_2 L_2} | + 20\log_{10} | \frac{(K_0 + K_1)(K_1 + K_2)(K_2 + K_0)}{8K_0 K_1 K_2} | + 20\log_{10} (1 - q_1 e^{-2T_1 L_1})(1 - q_2 e^{-2T_2 L_2}) \quad (1)$$

式中,SE 为屏蔽效能,dB; T_1 为纺织基材层传播系数; T_2 为铜薄膜层传播系数; L_1 为纺织基材层厚度,m; L_2 为铜薄膜层厚度,m; K_0 为空气层本征阻抗, Ω ; K_1 为纺织基材层本征阻抗, Ω ; K_2 为铜薄膜层本征阻抗, Ω ; q_1 为纺织基材层涡流系数; q_2 为铜薄膜层涡流系数; e 为电子,V。

其中,单面屏蔽材料的反射损耗(R)按照式(2)计算,吸收损耗(A)按照式(3)计算,多次反射损耗(B)按照式(4)计算:

$$R = 20\log_{10} | \frac{(K_0 + K_1)(K_1 + K_2)(K_2 + K_0)}{8K_0 K_1 K_2} | \quad (2)$$

$$A = 20\log_{10} | e^{T_1 L_1 + T_2 L_2} | \quad (3)$$

$$B = 20\log_{10} (1 - q_1 e^{-2T_1 L_1})(1 - q_2 e^{-2T_2 L_2}) \quad (4)$$

双面薄膜屏蔽体的物理模型见图 3(其中上边是金属屏蔽层,中间是绝缘介质层,下边也是金属屏蔽层)。

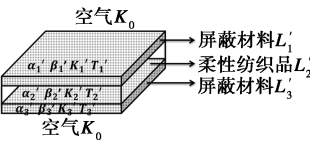


图 3 双面薄膜屏蔽材料物理模型

(α'_n, β'_n 为第 n 层材料的涡流系数; K'_n 为第 n 层材料的本征阻抗; T'_n 为第 n 层材料的传播常数; K_0 为空气的本征阻抗)

同理,将双面薄膜中的 $n=3$ 代入 Schelkunoff 多层薄膜屏蔽理论计算公式当中,得到式(5):

$$SE' = 20\log_{10} | e^{T_1'L_1'+T_2'L_2'+T_3'L_3'} | + 20\log_{10} | \frac{(K_0 + K_1')(K_2' + K_3')(K_3' + K_0)}{16K_0K_1'K_2'K_3'} | + 20\log_{10} | \Pi_m'(1 - q_m'e^{-2T_m'L_m'}) | \quad (5)$$

式中, SE' 为屏蔽效能, dB; T_1' 为上层铜薄膜层传播系数; T_2' 为中间基材层传播系数; T_3' 为下层铜薄膜层传播系数; T_m' 为第 m 层传播系数; K_1' 为上层铜薄膜层阻抗, Ω ; K_0 为空气层阻抗, Ω ; K_2' 为中间基材层阻抗, Ω ; K_3' 为下层铜薄膜层阻抗, Ω ; L_1' 为上层铜薄膜层厚度, m; L_2' 为中间基材层厚度, m; L_3' 为下层铜薄膜层厚度, m; L_m' 为第 m 层厚度, m; q_m' 为第 m 层涡流系数。

其中, 双面屏蔽材料的反射损耗 (R') 按照式 (6) 计算, 吸收损耗 (A') 按照式 (7) 计算, 多次反射损耗 (B') 按照式 (8) 计算:

$$R' =$$

$$20\log_{10} | \frac{(K_0 + K_1')(K_1' + K_2')(K_2' + K_3')(K_3' + K_0)}{16K_0K_1'K_2'K_3'} | \quad (6)$$

$$A' = 20\log_{10} | e^{T_1'L_1'+T_2'L_2'+T_3'L_3'} | \quad (7)$$

$$B' = 20\log_{10} | \Pi_m'(1 - q_m'e^{-2T_m'L_m'}) | \quad (8)$$

双面屏蔽材料和单面屏蔽材料的反射损耗差值 (ΔR) 按式 (9) 计算:

$$\Delta R = (6) - (2) = R' - R = 20\log_{10} | \frac{(K_1 + K_2)(K_0 + K_2)}{2K_2(K_1 + K_0)} | \quad (9)$$

假设 $K_1 = K_2'$, $K_2 = K_1' = K_3'$, 因为本实验的屏蔽体是金属的良导体, 而金属的波阻抗近似于 0 (即 $K_2 \approx 0$), 所以 $\Delta R \approx \frac{K_1K_0}{2K_2(K_1 + K_0)} > 0$ 。

吸收损耗的差值 (ΔA) 按式 (10) 计算:

$$\Delta A = (7) - (3) = A' - A = 20\log_{10} | e^{T_1'L_1'+T_2'L_2'+T_3'L_3'} | - 20\log_{10} | e^{T_1L_1+T_2L_2} | = 0 \quad (10)$$

假设 $L_1 = L_2'$, $L_2 = L_1' = L_3'$, $T_1 = T_2'$, $T_2 = T_1' = T_3'$, 可以得到只要屏蔽体的厚度相同, 则吸收损耗值相同^[8]。

屏蔽体内部多次反射损耗差值 (ΔB) 按式 (11) 计算:

$$\Delta B = (8) - (4) = B' - B > 0 \quad (11)$$

假设 $L_1 = L_2'$, $L_2 = L_1' = L_3'$, $T_1 = T_2'$, $T_2 = T_1' = T_3'$, $q_1 = q_1'$, $q_2 = q_2'$ 。

从以上分析可以看出: 双面屏蔽材料的屏蔽效能大于单面屏蔽材料的屏蔽效能主要是因为前者对电磁波的反射损耗和内部多次反射损耗大于后者。

2.2 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料表面元素含量和屏蔽效能的影响

2.2.1 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料表面元素含量的影响

将双面 Cu (120 min, 沉积时间, 下同) 薄膜屏蔽材料放在室温环境下 120 d, 分别选取 0 和 120 d 测试其表面元素含量, 结果见图 4 和表 1。

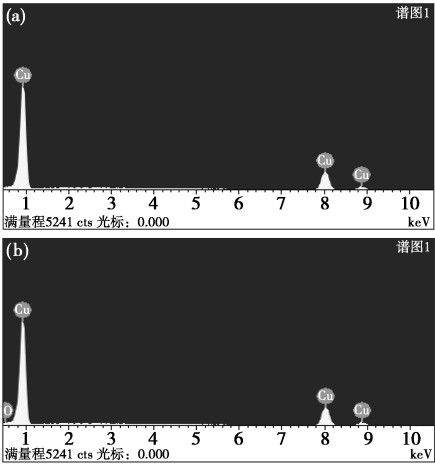


图 4 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料表面元素含量的影响
[(a) 0; (b) 120 d]

表 1 双面 Cu 薄膜元素定量分析

天数/d	Cu/%	O/%	[Cu]:[O]
0	100.00	0	1:0
120	91.65	8.35	2.76:1

由图 4 和表 1 可知, 将双面 Cu 薄膜屏蔽材料放置在室温环境中 120 d 以后, 其表面 O 元素含量从 0% 增加到 8.35%, Cu/O 原子比从 1:0 变为 2.76:1。这是由于 Cu 是活性金属, 将其放置在室温环境中一段时间以后, 在 O₂ 与湿气共同作用下, Cu 薄膜易被氧化成 Cu 的氧化物薄膜, 因此 O 元素含量会增加; 而在 120 d 时, Cu/O 原子比变为 2.76:1, 说明此时 Cu 薄膜没有完全被氧化成 CuO 薄膜, 其中还含有部分 Cu 薄膜和 Cu₂O 薄膜。

2.2.2 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料屏蔽效能的影响

考察了在室温环境中, 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料屏蔽效能的影响, 结果见图 5。

由图可知, 双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能随着其暴露在室温环境中时间的延长而逐渐下降, 其屏蔽效能从 75 dB 减小到 20 dB 左右。这主要是因为, 在室温环境中由于 O₂ 和湿气的存在, 经过一段时间以后, Cu 薄膜先被氧化生成一层 Cu₂O 薄

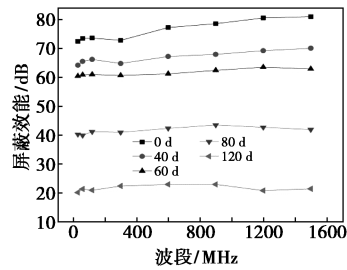


图 5 时间对双面 Cu 薄膜屏蔽材料屏蔽效能的影响

膜,而 Cu₂O 薄膜具有不稳定性,会与 O₂ 进一步反应生成 CuO 薄膜^[9],由于 Cu 和 CuO 的 PBR(Pilling-Bedworth Ratio,氧化时生成的金属氧化物膜的体积与生成这些氧化物膜所消耗的金属的体积之比)比较大,当 PBR 比较大时,金属薄膜氧化生成的氧化物薄膜中会产生较大张应力(垂直于截面的应力分量称为张应力),从而使生成的氧化物薄膜发生细微破裂,薄膜表面形成细小裂痕,O₂ 和湿气通过细小裂痕继续进入薄膜内部,与内部的 Cu 薄膜发生氧化反应^[10],从而使得双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能下降;而由 2.2.1 的分析可知:将双面 Cu 薄膜屏蔽材料放置在室温环境中 120d 时,氧化后的薄膜中仍含有纯 Cu 薄膜,这使得屏蔽材料仍有一定的屏蔽效能,即在 120d 时,双面 Cu 薄膜屏蔽材料仍有 20dB 左右的屏蔽效能。

2.3 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料的抗氧化性能分析

2.3.1 CuO 薄膜的制备

对不同 Ar/O₂ 流量比下制备的 CuO 薄膜进行 EDX 分析,结果见表 2。

表 2 不同 Ar/O ₂ 流量比下 CuO 薄膜 Cu/O 原子比			
Ar:O ₂	Cu/%	O/%	[Cu]:[O]
11:1	74.25	25.75	2.88:1
5:1	68.26	31.74	2.15:1
3:1	60.28	39.72	1.52:1
2:1	51.26	48.74	1.05:1
7:5	46.18	53.52	0.86:1

由表可知,随着氧分压的增大,CuO 薄膜中 Cu/O 原子比呈逐渐减小的趋势。在 Ar/O₂ 流量比较高时,腔体内氧分压相对较低,Cu 原子不能与足够的 O₂ 发生反应,导致大量的 Cu 原子直接在薄膜表面沉积成核,此时在基材表面形成了多晶的 Cu₂O 薄膜和纯 Cu 薄膜^[11],薄膜中 Cu/O 原子比大于 1:1;当 Ar/O₂ 流量比为 2:1 时,腔体内氧分压增大,溅射出来的 Cu 原子先与 O 原子反应生成 Cu₂O,Cu₂O 会和多余的 O 原子继续发生反应,生

成高质量的 CuO 薄膜沉积到基材表面,Cu/O 原子比接近 1:1;随着 Ar/O₂ 流量比的进一步增大,腔体内氧分压也会进一步增大,此时铜靶表面会产生少量的 CuO 薄膜,从而阻碍了内部 Cu 原子溅射出来,基材表面沉积的 CuO 薄膜中 Cu 原子数量减少,过量负氧离子直接作用于基材表面,导致薄膜中 O 原子数量相对过量,因此 Cu/O 原子比小于 1:1。综上所述,当 Ar/O₂ 流量比为 2:1 时,能制备出较为纯净的 CuO 薄膜。

2.3.2 时间对 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料表面元素含量的影响

将镀好的 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料放在室温环境下 120d,分别选取 0 和 120d 测试其表面元素含量,结果见图 6 和表 3。

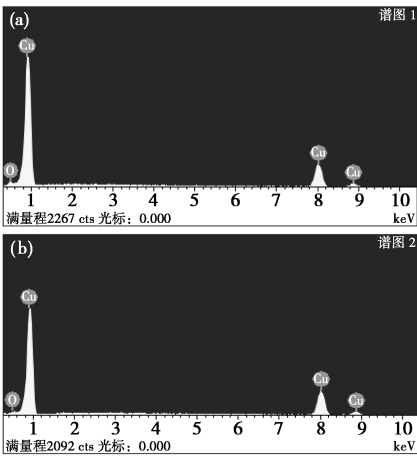


图 6 时间对 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料表面元素含量的影响
[(a)0;(b)120d]

表 3 Cu/CuO 复合薄膜元素定量分析		
天数/d	Cu/%	O/%
0	97.74	2.26
120	94.64	5.36

从图 6 和表 3 可以看出,将 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料放置在室温环境中 120d 以后,其表面 O 元素含量从 2.26% 增加到 5.36%,O 元素含量增加主要是因为复合薄膜内部的 Cu 薄膜和表面 Cu₂O 薄膜(制备的 CuO 薄膜中含有少量 Cu₂O 薄膜)氧化导致的,但与双面 Cu 薄膜屏蔽材料的氧化程度相比,复合薄膜只是发生了轻微的氧化。

2.3.3 时间对 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料屏蔽效能的影响

为了研究 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料的抗氧

化效果,将其放置在室温环境中 120d,并选择不同时间段对其电磁屏蔽效能进行测试,结果见图 7。

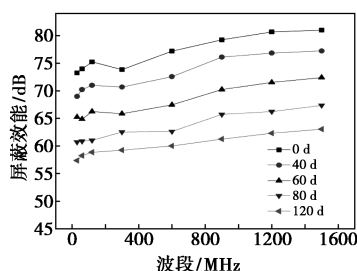


图 7 时间对 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料屏蔽效能的影响

由图可知,将 Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料放置在室温环境中 120d 后,屏蔽材料的屏蔽效能下降了 15dB 左右,Cu/CuO 复合薄膜发生了部分氧化,但整体性能完好。Cu/CuO 复合薄膜屏蔽材料的屏蔽效能有所下降可能是因为:(1)双面 Cu 薄膜表面存在一些凹凸不平的缺陷^[9],使得 CuO 薄膜无法完全覆盖住这些缺陷,从而导致少许直接暴露在空气中的 Cu 薄膜被氧化;(2)由 2.2.2 节分析可知,Cu 和 CuO 的 PBR 比较大,当其比较大时,CuO 薄膜中会产生较大张应力,从而使得 CuO 薄膜发生细微破裂,薄膜表面形成细小裂痕,O₂ 和湿气通过细小裂痕继续进入到薄膜内部,与内部的 Cu 薄膜发生氧化反应,使得内部 Cu 薄膜发生氧化。以上两种分析都可以说明,复合薄膜屏蔽材料的屏蔽效能会有所下降,而复合薄膜屏蔽材料有抗氧化效果主要是因为表层 CuO 薄膜的存在减缓了 O₂ 和湿气直接与 Cu 薄膜的反应。

3 结论

利用磁控溅射法在纺织基材表面沉积了单面和

双面 Cu 薄膜,得到的双面 Cu 薄膜屏蔽材料的屏蔽效能比单面 Cu 薄膜屏蔽材料高出 20~30dB 左右;将双面 Cu 薄膜屏蔽材料和 Cu/CuO 复合屏蔽材料放置在相同室温环境中 120d,双面 Cu 薄膜屏蔽材料表面的 O 元素含量从 0% 增加到 8.35%,屏蔽效能明显下降;Cu/CuO 复合薄膜表面 O 元素含量从 2.26% 增加到 5.36%,屏蔽效能虽有下降,但整体性能完好,表现出良好的抗氧化效果。

参考文献

- [1] 王盼盼,葛明桥,朱亚楠,等.基底的结构形态与磁控溅射织物导电性能的关系[J].化工新型材料,2015,43(10):141-143.
- [2] 刘琳,张东.电磁屏蔽材料的研究进展[J].功能材料,2015,46(3):3016-3022.
- [3] 陈先华,刘娟,张志华,等.电磁屏蔽金属材料的研究现状及发展趋势[J].兵器材料科学与工程,2012,35(5):96-100.
- [4] 张晓宁,毛倩瑾,王群.三明治型电磁屏蔽材料的制备与性能[J].材料研究学报,2002,16(5):536-540.
- [5] 张晓宁,王群,葛凯勇,等.合成纤维复合夹层屏蔽结构改性及其电磁特性研究[J].复合材料学报,2003,20(1):85-90.
- [6] 高冉冉,王成国,陈旸,等.C/C 复合材料的抗氧化研究[J].材料导报,2013,27(S1):378-381.
- [7] 张晓宁.层状复合电磁屏蔽材料的设计与制备[D].北京:北京工业大学,2000.
- [8] 蔡迎波,杨锋,余亚军,等.三层电磁屏蔽复合材料结构设计[J].金属功能材料,2009,16(4):13-15,22.
- [9] Shi Liangjing, Wang Ranran, Zhai Haitao, et al. A long-term oxidation barrier for copper nanowires graphene says yes[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(6): 4231-4236.
- [10] 孟灵灵.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,2013.
- [11] 郭在亚.铜氧化物薄膜制备与性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.

收稿日期:2016-07-01

2018(第十七届)中国国际化工展览会将在上海隆重开幕

中国国际化工展由中国石油和化学工业联合会主办,中国化工信息中心和中国贸促会化工行业分会承办,自 1992 年创办以来,已成功举办了 16 届,现已成为国内外石油和化工界影响力较高的行业品牌展会。本届展会规模庞大,展出内容丰富,聚焦行业热点,引领行业方向,将于 2018 年 9 月 19~21 日展览亮相上海新国际博览中心 E5、E6、E7、N1、N2、N3、N4、N5 等 8 个展馆,展出规模达 10 万 m²,是目前石油和化工行业高水准、大规模、展贸结合的国际盛会。

本届展会主题是“智慧化工——创新引领未来”,围绕我国石油和化工行业“十三五”规划发展思路与重点,展示最新的产品与理念,开展贸易洽谈、技术交流、经济合作、信息发布、专题会议等系列活动。展会同期召开“2018 国际智慧化工大会”,业内企业家、专家、学者将聚集上海共谋行业发展大计。展会以“形式创新、服务创新”为宗旨,

整合石油化工、橡胶与轮胎、胶粘与密封剂、定制化学品、工业与环保、水处理与造纸化学品等行业优质展会,集中优势资源全新打造一年一度的化工行业国际盛会。展品范围涵盖基础化学品及原料、精细与专用化学品、工业水处理化学品、橡胶与轮胎、化工新材料、化工品储运与包装、石油化工及新能源、化工器械及成套设备、化工新产品与新技术成果等。

欢迎广大石油、石化、化工、环保等行业的生产企业、贸易公司、科研院所及相关行业企业报名参展。目前尚有少量展位,欲购从速,先到先得,并可享受展前预览、网上宣传、市场推广、新闻发布等展前宣传活动。

2018 化工展组委会办公室电话/传真:010-64419605

联系人:王东升 手机 13701182864

QQ:2292921920 E-mail:wangds@cncic.cn