

表面强化及功能化

靶材成分对磁控溅射 PTFE 超疏水薄膜的影响

任芝龙, 肖娇玉, 黄佳木

(重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045)

摘要: **目的** 了解靶材成分对磁控溅射 PTFE 薄膜性能的影响, 以提升 PTFE 薄膜疏水性能。**方法** 采用射频磁控溅射技术, 在玻璃基片上一步制备了透明超疏水聚四氟乙烯薄膜, 并研究了不同 PTFE 靶材对薄膜的影响。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、接触角测试仪 (Drop Meter)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 分别对靶材和薄膜的性能进行研究。**结果** 两靶材的氟碳官能团含量有明显差异, 且靶材 1 含有 CF_2O , 靶材 2 中不含。靶材的成分影响了 PTFE 的溅射率, 靶材 1 的溅射率为靶材 2 的 2 倍。相同溅射时间下, 靶材不同的薄膜厚度不同, 从而表现出不同的静态水接触角。薄膜的疏水性能与薄膜厚度呈现指数关系, 最终稳定在 170° 水接触角平台。同时, 溅射过程中, F 离子刻蚀到玻璃基底而引入了 NaF, 但薄膜中 NaF 和氟碳基团的含量与靶材成分相关。薄膜中 NaF 的存在, 提升了薄膜的 F/C 比, 降低了薄膜表面能, 提升了其疏水性能, 但降低了薄膜的可见光透过率。**结论** 一步制备透明超疏水聚四氟乙烯薄膜的技术具有广泛应用前景, 了解靶材成分对薄膜性能的影响具有重要指导意义。

关键词: 磁控溅射; 聚四氟乙烯; 薄膜; 靶材; 透光率; 超疏水

中图分类号: TQ325.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)09-0141-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.022

Effects of Target Composition on Super-hydrophobic Polytetrafluoroethylene Films Prepared by Magnetron Sputtering

REN Zhi-long, XIAO Jiao-yu, HUANG Jia-mu

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045)

ABSTRACT: The work aims to study effects of target composition on performance of magnetron sputtering PTFE films to enhance hydrophobicity of PTFE films. Transparent super-hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) films were prepared on glass substrate by one-step RF magnetron sputtering, and the effects of different PTFE targets on the films were studied. Properties of the targets and films were investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy, Drop Meter and UV-Vis spectrophotometer. Fluorocarbon functional group content of the two targets were significantly different, and target 1 contained CF_2O while target 2 did not. Target composition affected PTFE sputtering rate, that of the target 1 was 2 times as high as that of target 2. The

收稿日期: 2017-03-25; 修订日期: 2017-04-25

Received: 2017-03-25; Revised: 2017-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51377177)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51377177)

作者简介: 任芝龙 (1992—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为超疏水薄膜。

Biography: REN Zhi-long (1992—), Female, Master, Research focus: super-hydrophobic films.

通讯作者: 黄佳木 (1956—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能薄膜材料。

Corresponding author: HUANG Jia-mu (1956—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: functional film material.

film thickness varied with target provided with the same sputtering time, thus exhibiting different static water contact angles. Film hydrophobicity exhibited an exponential relationship with film thickness, and finally the water contact angle reached a platform of 170° and no longer rose. Meanwhile, NaF was introduced into the film as glass substrate was etched by F ions during the sputtering process. However, the content of NaF and fluorocarbon in the film was related to the target composition. The presence of NaF in the film enhanced F/C ratio, reduced surface energy, enhanced hydrophobicity, but declined visible light transmittance of the film. One-step preparation of transparent super-hydrophobic polytetrafluoroethylene film technology has extensive application prospect. Therefore, understanding the effects of target composition on film performance is of important guiding significance.

KEY WORDS: magnetron sputtering; polytetrafluoroethylene; film; target; transmittance; super-hydrophobic

超疏水薄膜在近二十年内得到了大量研究,并延伸出疏油^[1]、多疏^[2]、疏水防冰^[3]、疏水防腐^[4]等各种新的应用研究方向。超疏水是这些新型应用研究的基础,其制备工艺、材料选择、改性方法、理论模型均具有重要的研究价值。

玻璃和硅片是生活中和工业中常用的材料。因两者表面光滑,在其表面一步制备超疏水薄膜一直是个难点。以往的研究思路,通常是先构造粗糙结构,再进行低表面能处理。如先用强酸、强碱刻蚀其表面^[5-6]或在基底表面添加中间层获得粗糙度^[7-8],再用氟硅烷等处理。但这样或是有害环境,或是步骤复杂,不利于得到普遍推广,应用价值也较低。

简化制备工艺、降低成本、对环境友好、提升耐用性和附加多功能一直是超疏水研究者的目标^[9-10]。本课题组以表面能最低的聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene) PTFE^[11]为靶材,采用对环境友好、可增强膜基结合力的磁控溅射技术,一步制备了耐低温的超疏水 PTFE 薄膜^[12]。为深入了解射频磁控溅射 PTFE 薄膜的影响因素,本文固定了制备参数,针对两种溅射靶材对薄膜性能的影响进行研究。

1 试验

1.1 材料来源

显微载玻片(25.4 mm×76.2 mm×(1~1.2) mm),江苏世泰实验器材有限公司; PTFE 靶材 1(φ62 mm×6 mm),纯度 99.999%,北京中诺新材料科技有限公司; PTFE 靶材 2(φ62 mm×6 mm),自行切割加工为靶材。

1.2 薄膜制备

显微载玻片依次经过 5%洗洁净溶液、去离子水、无水乙醇、去离子水清洗,用 N₂ 吹干备用。采用 JPGF-480 型磁控溅射仪溅射沉积薄膜,溅射靶为 PTFE 靶材,溅射气体为 Ar(纯度 99.99%),基板

与靶间距 10 cm,本底真空度 3.3×10^{-3} Pa,溅射气压 1.0 Pa,腔室环境温度 200 °C,射频溅射功率 100 W,靶 1 溅射时间 5、10、20、30、40、50 min,靶 2 溅射时间 10、30、40、50、60、70、90 min。

1.3 表征

使用表面轮廓仪(Veeco Dektak 150)测量薄膜厚度。采用接触角测量仪(DropMeter A-100)测定其静态水接触角(Static Water Contact Angle, SWCA),水滴体积为 8 μL,测量时随机选取薄膜表面 5~10 个点,取平均值。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB250Xi)分析靶材和薄膜元素组成。采用紫外-可见分光光度计(UV-2100)测定基底和薄膜的可见光透过率。

2 结果及分析

2.1 靶材成分分析

利用 XPS 对两种靶材进行成分分析,结果如图 1 所示。由图 1 看出,PTFE 靶 1 与靶 2 中,主要元素为 C、F、O,其中,靶 1 的 O1s 峰明显强于靶 2,说明靶 1 中的 O 元素含量高于靶 2。同时,靶 1 可能在制作过程中引入了杂质,可观察到微弱的 Si 峰。

PTFE 的主要组成为氟碳基团,依据 C1s 分峰拟合,得到两靶材的官能团含量,结果见表 1。其中,靶材的 F/C 值通过式(1)计算^[13]得到。

$$F/C = 1 \times x(CF) + 2 \times [x(CF_2) + x(CF_2O)] + 3 \times x(CF_3) \quad (1)$$

由表 1 可以看出,两种靶材的 F/C 值非常相近,但各自氟碳基团的含量相差很大。靶 2 的 CF₂O 官能团含量几乎为 0,远低于靶 1。此外,由 F1s 谱看出,两种靶的 CF₂ 峰都极强,是主要成分,与 PTFE 的分子式(CF₂—CF₂)_n一致。但靶 1 有微弱的 CF 峰,与靶 2 形成差别。

在相同的溅射参数下,两种靶材组成含量的差别对所溅射的 PTFE 产生明显影响。

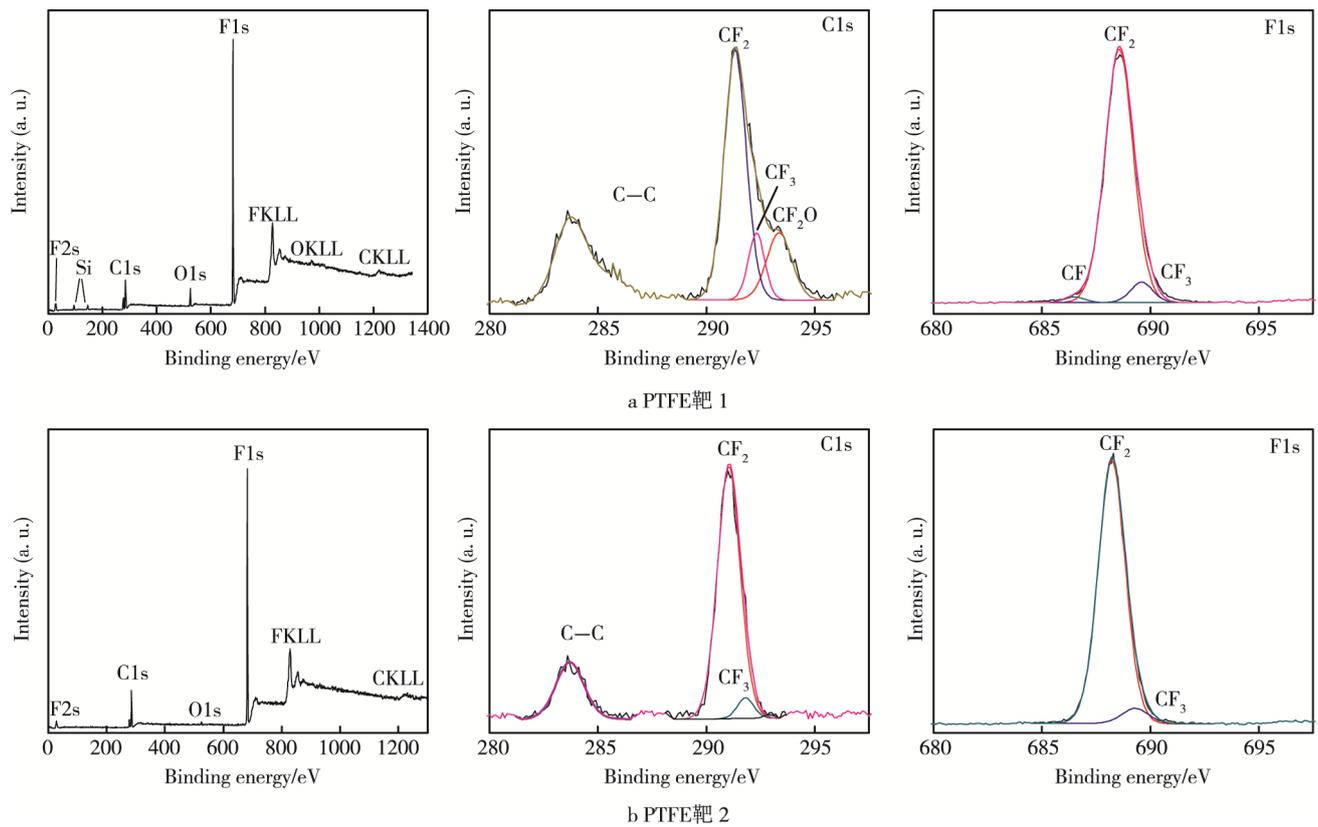


图 1 PTFE 靶的 XPS 图谱
Fig.1 XPS of PTFE target: a) target 1, b) target 2

表 1 两种 PTFE 靶材的基团含量
Tab.1 The groups' content of two PTFE targets

	at%				
PTFE target	C—C	CF ₂	CF ₃	CF ₂ O	F/C ratio
Target 1	21.88%	52.08%	10.42%	15.62%	1.667
Target 2	20.9%	74.62%	4.48%	0	1.627

2.2 薄膜膜厚与静态水接触角

两靶材在相同的溅射功率、气压、温度下，溅射不同时间所得薄膜的膜厚与静态水接触角如图 2 所示。由图可知，两种薄膜的厚度均随时间增加呈现出近似均匀增加的规律，其中靶材 1 的溅射率约为靶材 2 的两倍，分别为 4.8 nm/min 和 2.5 nm/min。对靶材 1 而言，溅射 50 min 时薄膜最厚，为(246.80±53.91) nm，但标准差值最大。对靶材 2 而言，溅射 90 min 时薄膜最厚，为(184.29±67.39) nm，标准差值最大。这说明两种靶材的薄膜最厚时都极不均匀。另外，溅射 70 min 时，薄膜厚度为(158.70±21.96) nm，可视为与 90 min 厚度相近。

由图 2 还可以看到，靶材 1 的静态水接触角随着溅射时间的增加逐渐增大。溅射 20 min 时，接触角已大于 150°，此后接触角增加趋势变缓，直至 50 min 时达到最大，为(169.86±3.98)°。靶材 2 的静态水接触

角，0~30 min 时，均在 150°以上；30~50 min 时，轻微降低，但仍在超疏水范围内；60 min 时，再次上升并开始出现平台；60~90 min 时，大小几乎不变。70 min 时，接触角均值最大，为(163.8±7.0)°。

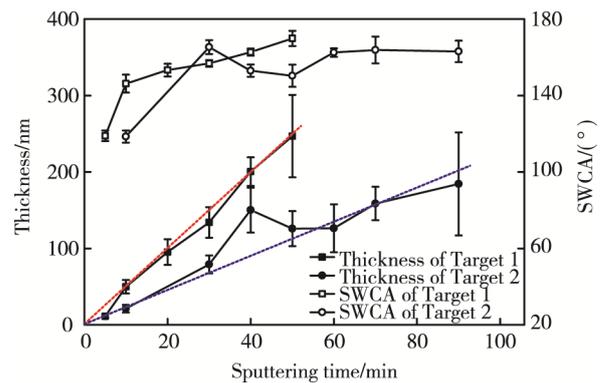


图 2 两种靶材溅射不同时间所得薄膜的厚度与静态水接触角
Fig.2 Thickness and static water contact angle of the films sputtered at different time of the two targets

由以上分析推测薄膜厚度对静态水接触角的大小有影响。因为靶材 1 与靶材 2 的溅射率相差约 1 倍，所以薄膜的静态水接触角相近时，溅射所需时间应也约相差 1 倍，取相应数据进行分析，结果列入表 2。表 2 验证了薄膜厚度一致时，静态水接触角大小也基

本一致的猜测,说明薄膜厚度影响了静态水接触角的大小。同时,由于靶材2的薄膜厚度增加到一定程度时,其静态水接触角达到稳定状态,故而推测靶材1的静态水接触角变化也有同样规律。根据靶材1薄膜的SWCA增长趋势发现,后续疏水性增长变缓,说明其也存在一个稳定状态,但出现得相对靠后。

表2 两种PTFE靶的薄膜厚度近似时的静态水接触角
Tab.2 Static water contact angle of two PTFE targets' films when the thickness is similar

PTFE target	t/min	Thickness/nm	SWCA/(°)
Target 1	5	11.13±1.2	117.2±0.8
Target 2	10	21.27±5.03	118.5±3.2
Target 1	30	133.93±20.1	153.2±4.7
Target 2	50	125.89±22.88	150.3±5.8
Target 2	60	126.24±31.3	162.5±2.2
Target 1	40	200.49±18.71	164.5±4.4
Target 2	90	184.29±67.39	163±5.6

为了进一步推导薄膜厚度与静态水接触角的关系,整理数据如图3所示。对图中散点进行拟合,得到的拟合曲线为指数关系: $y=A_1 \times \exp(-x/t_1)+y_0$ 。式中,对应值分别为 $A_1=-61.4$, $t_1=75.67$, $y_0=170.11$ 。由此判断出薄膜静态水接触角的稳定值约170°,再根据95%置信因子进行预测,发现158°~180°之间的值均表现合理。这一点与实验结果吻合,可以很好地解释薄膜静态水接触角增长的原因,同时有助于预测其

他厚度薄膜的疏水性能。

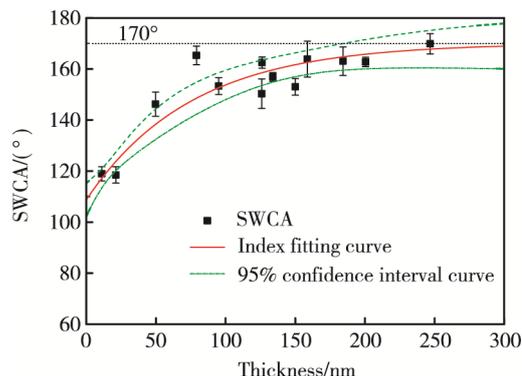


图3 薄膜厚度与静态水接触角的拟合关系

Fig.3 Fitting relationship between film thickness and static water contact angle

2.3 成分对疏水性能的影响

由前文可知,靶材1溅射50min的薄膜和靶材2溅射70min的薄膜疏水效果较好。为了进一步理解靶材对薄膜性能的影响,利用XPS对两者进行分析,结果如图4所示。由图可知,两种PTFE薄膜中不仅含有C、F,还包含Na等元素,这与其他研究中磁控溅射制备的PTFE薄膜^[14-17]不同。这些元素可能来源于玻璃基底,在溅射过程中,F原子刻蚀到玻璃基底,与基底化学键合,使得薄膜中含有NaF。然而,靶材1溅射所得薄膜中含有Na、Mg、O峰,而靶材2薄膜中仅有Na峰,说明靶材对薄膜成分有影响。

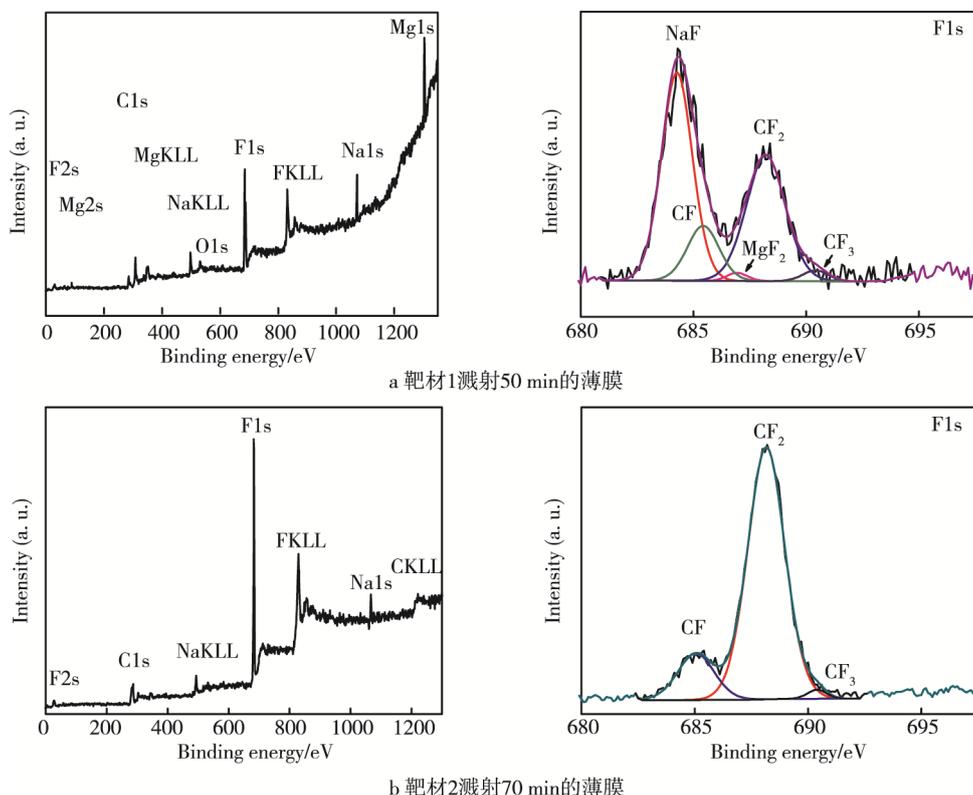


图4 薄膜的XPS全谱和F1s窄谱

Fig.4 XPS full scan and and F 1s scan of 50 min-sputtered film of target1 (a) and 70 min-sputtered film of target2 (b)

对两种薄膜的 F1s 窄谱进行了分峰拟合。结果表明, 在靶材 1 的薄膜中, F 与 Na 和 Mg 形成了化合物, 且 NaF 峰极强, 大于 CF_2 , 为主要成分。靶材 2 中未检测到 NaF 峰, 说明 NaF 含量极低, 主要成分为 CF_2 。其中, 各峰对应的电子结合能为 NaF 684.27 eV^[18]、 MgF_2 686.94 eV^[19]、CF 685.43 eV、 CF_2 688.21 eV^[20]、 CF_3 690.42eV^[20]。

所得 PTFE 薄膜中 F、C 原子数及 F/C 比例可由式 (2—4) 计算得到。

$$n(\text{F})=1 \times [x(\text{CF})+x(\text{NaF})]+2 \times [x(\text{CF}_2)+x(\text{MgF}_2)]+3 \times x(\text{CF}_3) \quad (2)$$

$$n(\text{C})=x(\text{CF})+x(\text{CF}_2)+x(\text{CF}_3) \quad (3)$$

$$\text{F/C}=n(\text{F})/n(\text{C}) \quad (4)$$

经计算, 靶材 1 溅射 50 min 的薄膜, F/C 比例为 2.776; 靶材 2 溅射 70 min 的薄膜, F/C 比例为 1.87。这是因为靶材 1 的薄膜有很高含量的 NaF, 极大提升了 F/C 比例, 也相应地降低了薄膜的表面能。这与图 1 得到的靶材 1 薄膜的静态水接触角明显高于靶材 2 薄膜的结论一致。

2.4 薄膜可见光透过率

对靶材 1 溅射 50 min 的薄膜和靶材 2 溅射 70 min 的薄膜进行透光率 (薄膜与基底的总透过率) 测试, 结果如图 5 所示。

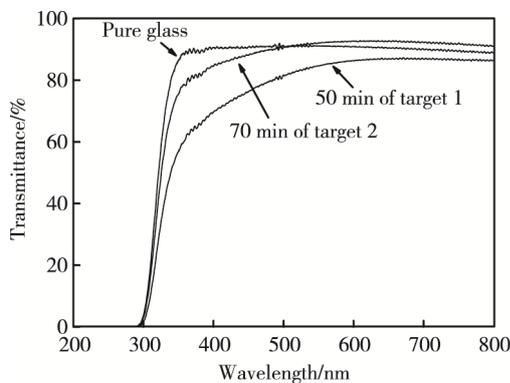


图 5 两靶薄膜可见光透过率

Fig.5 Visible light transmission of different films of the two targets

由图可知, 纯玻璃基底在 380~780 nm 的可见光波段, 透过率达到 90%。而附加薄膜后, 两种薄膜的可见光透过率呈现不同变化, 图中所得透光率均为薄膜与基底对可见光的共同透过率, 该值除以纯玻璃基底的透过率即可得薄膜自身的透过率。以人肉眼最为敏感的 555 nm 波段为分界线, 在 550~780 nm 波段, 靶材 1 溅射 50 min 的薄膜与基底共同透过率轻微降低, 约 85%, 计算可得薄膜自身透过率约 94%; 而靶材 2 溅射 70 min 的薄膜出现增透效果, 总透过率高于纯玻璃。在 380~550 nm 波段, 靶材 1 溅射 50 min 的薄膜与基底共同透过率则下降较多, 在 400 nm 处,

其共同透过率约为 65%, 薄膜自身透过率约 72%; 而靶材 2 溅射 70 min 的薄膜与基底共同透过率约 80%, 薄膜自身透过率约 90%。

通过上文 XPS 分析可知, 两种薄膜 NaF 含量区别明显, 故本文推测 NaF 含量可能导致薄膜可见光透光率不同, 其作用需进一步研究。

3 结论

1) PTFE 靶材 1 和 PTFE 靶材 2 的氟碳官能团含量有明显差异, 靶材 1 含有 CF_2O , 而靶材 2 中不含。

2) 靶材的成分影响了溅射率, 靶材 1 的溅射率为靶材 2 的 2 倍。相同溅射时间下, 靶材不同的薄膜厚度不同, 表现出不同的静态水接触角。薄膜的疏水性能与薄膜厚度呈现指数关系, 水接触角随膜厚增加出现上升平台, 以 170° 为上限。

3) 溅射过程中, F 离子刻蚀到玻璃基底, 从而引入了 NaF, 但薄膜中 NaF 和氟碳基团的含量与靶材成分相关。薄膜中 NaF 的存在, 提升了薄膜的 F/C 比, 降低了薄膜表面能, 提升了其疏水性能。

4) 制备的 PTFE 超疏水薄膜均呈现出透明超疏水的特性, 可在防水、低辐射玻璃、太阳能电池板自清洁等领域获得广泛应用。

参考文献:

- [1] BELLANGER H, DARMANIN T, TAFFIN DE GIVENCHY E, et al. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(5): 2694-2716.
- [2] MAZUMDER P, JIANG Y, BAKER D, et al. Superomniphobic, Transparent, and Antireflection Surfaces Based on Hierarchical Nanostructures[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4677-4681.
- [3] SCHUTZIUS T M, JUNG S, MAITRA T, et al. Physics of Icing and Rational Design of Surfaces with Extraordinary Icephobicity[J]. *Langmuir the Ace Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(17): 4807-4821.
- [4] MOHAMED A M A, ABDULLAH A M, YOUNAN N A. Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces: A Review[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, 8(6): 749-765.
- [5] XIU Y, ZHANG S, YELUNDUR V, et al. Superhydrophobic and Low Light Reflectivity Silicon Surfaces Fabricated by Hierarchical Etching[J]. *Langmuir the Ace Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(18): 10421-10426.
- [6] MICHELS A F, SOAVE P A, NARDI J, et al. Adjustable, (Super)hydrophobicity by E-beam Deposition of Nanostructured PTFE on Textured Silicon Surfaces[J].

- Journal of Materials Science, 2016, 51(3): 1316-1323.
- [7] LIAO R, ZUO Z, GUO C, et al. Anti-icing Performance in Glaze Ice of Nanostructured Film Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2015, 356(5): 39-45.
- [8] HOSHIAN S, JOKINEN V, SOMERKIVI V, et al. Robust Superhydrophobic Silicon without a Low Surface-energy (Hydrophobic) Coating[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(1): 941-949.
- [9] WANG S, LIU K, YAO X, et al. Bioinspired Surfaces with Superwettability: New Insight on Theory, Design, and Applications[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(16): 8230-8293.
- [10] JOHN T S, SCOTT R H, TOLGA A. Superhydrophobic Materials and Coatings: A Review[J]. Reports on Progress in Physics, 2015, 78(8): 086501.
- [11] HARE E F, SHAFRIN E G, ZISMAN W A. Properties of Films of Adsorbed Fluorinated Acids[J]. Journal of Physical Chemistry, 1954, 58(3): 236-239.
- [12] 邵晶晶, 任芝龙, 杨雅伦, 等. 磁控溅射制备聚四氟乙烯低温超疏水薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(2): 154-160.
SHAO Jing-jing, REN Zhi-long, YAN Ya-lun, et al. Low Temperature Super-hydrophobicity of Magnetron Sputtered Polytetrafluoroethylene Coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(2): 154-160.
- [13] KYLIAN O, DRABIK M, POLONSKYI O, et al. Deposition of Nanostructured Fluorocarbon Plasma Polymer Films by RF Magnetron Sputtering of Polytetrafluoroethylene[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(19): 6426-6431.
- [14] DRBIK M, POLONSKYI O, KYLIAN O, et al. Super-hydrophobic Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering of PTFE[J]. Plasma Processes and Polymers, 2010, 7(7): 544-551.
- [15] ZHANG Y Y, GE Q, YANG L L, et al. Durable Superhydrophobic PTFE Films through the Introduction of Micro- and Nanostructured Pores[J]. Applied Surface Science, 2015, 339(1): 151-157.
- [16] TAM J, JIAO Z, LAU J C F, et al. Wear Stability of Superhydrophobic Nano Ni-PTFE Electrodeposits[J]. Wear, 2017, 374-375: 1-4.
- [17] YI N, BAO S, ZHOU H, et al. Preparation of Microstructure-controllable Superhydrophobic Polytetrafluoroethylene Porous Thin Film by Vacuum Thermal-evaporation[J]. Frontiers of Materials Science, 2016, 10(3): 320-327.
- [18] MURCH G E, THORN R J. Relation between Orbital Binding Energies and Ionicities in Alkali and Alkaline Earth Fluorides[J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 1980, 41(7): 785-791.
- [19] BRIGGS D. Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy[M]. London: Heyden, 1977.
- [20] PARK B H, LEE M H, KIM S B, et al. Evaluation of the Surface Properties of PTFE Foam Coating Filter Media Using XPS and Contact Angle Measurements [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(8): 3709-3716.