

银饰批量处理中二氧化钛薄膜抗变色性能

杨永亮¹, 张泓筠¹, 岳 莉¹, 李 娜¹, 曾凡菊¹, 付秀华²

¹凯里学院物理与电子工程学院, 贵州 凯里 556011;

²长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022

摘要 采用原子层沉积技术实现了膜层厚度均匀性小于 3.5% 的银饰 TiO₂ 保护薄膜的制备。X 射线衍射测试结果表明, 沉积温度为 100 °C 时薄膜为无定型结构, 沉积温度为 250 °C 时薄膜为锐钛矿相。腐蚀实验结果表明, 30 nm 和 45 nm 厚度的 TiO₂ 薄膜都具有一定的抗变色能力, 但厚度为 45 nm 的 TiO₂ 薄膜的抗变色能力更佳。光谱测试结果表明, 在不影响银饰外观的前提下, 单层 TiO₂ 作为保护膜的抗变色效果无法达到最佳。

关键词 薄膜; 均匀性; 光谱测试; 银饰

中图分类号 O484 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.033102

Anti-Tarnishing Property of TiO₂ Thin Film on Silver Ornaments During Batch Processing

Yang Yongliang¹, Zhang Hongyun¹, Yue Li¹, Li Na¹, Zeng Fanju¹, Fu Xiuhua²

¹School of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili, Guizhou 556011, China;

²College of Opto-Electronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

Abstract Using the atomic layer deposition technology, the fabrication of TiO₂ thin protecting film on silver ornaments with a thickness uniformity less than 3.5% is realized. The X-ray diffraction test results show that the structure of TiO₂ thin film is amorphous structure at the deposition temperature of 100 °C, while the thin film presents anatase phase at the deposition temperature of 250 °C. The corrosion experiment results show that the TiO₂ thin films with the thickness of 30 nm and 45 nm both have the anti-tarnishing ability, while the ability of the latter is better. The spectrum test results show that, under the condition that the appearance of silver ornaments is not affected, the single layer of TiO₂ as protecting film is insufficient to achieve the best anti-tarnishing effect.

Key words thin films; uniformity; spectrum test; silver ornaments

OCIS codes 310.1515; 310.6870; 120.5700; 160.3900

1 引言

原子层沉积技术具有生长温度低、薄膜均匀性好、组分控制精确、薄膜质量高等特点, 广泛应用于半导体、光电子、微电子等领域^[1-4], 但关于该技术在银饰品抗变色方面的应用研究鲜有报道。银饰与空气接触一段时间后, 其表面会变得黯淡甚至发黑, 严重影响了银饰品的表面质量^[5]。

二氧化钛(TiO₂)具有优异的光电性能、光催化活性、机械特性、化学稳定性, 以及在可见光和近红外区的透明性, 常被应用于电子学和光学等领域^[6-11]。对于特别注重外观效果的银饰品来说, 采用原子层沉积技术, 以 TiO₂ 作为保护膜, 解决其表面易变色、易磨损等问题, 具有非常重要的意义。由于银饰表面面貌复杂, 膜层厚度不均匀会对银饰的外观及抗变色能力产生不良影响, 因此改善银饰保护膜均匀性成为研究者首先需要解决的问题。

收稿日期: 2016-11-04; **收到修改稿日期:** 2016-11-21

基金项目: 贵州省“125 计划”重大科技专项项目(黔教合重大专项字[2014]037 号)、贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2014]2148 号)、贵州省科技合作计划(黔科合 LH 字[2015]7743 号)、黔东南州科技计划(黔东南科合 J 字[2014]4003 号)

作者简介: 杨永亮(1984—), 男, 博士, 副教授, 主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: 310147155@qq.com

2 实 验

实验是在原子层沉积设备(d-300-32型,无锡迈纳德微纳技术有限公司,中国)上完成的。该设备采用双腔体设计,内腔体为反应腔,外腔体为真空腔。反应腔为圆柱形,内径为500 mm,高度为500 mm。实验过程中以高纯氮气为载气,以四氯化钛和去离子水为前驱体沉积TiO₂薄膜。

银饰表面形貌复杂,无法准确获得膜层厚度信息,且原子层沉积初期的生长模式受基底材料的影响较大。因此,采用物理气相沉积技术在K9玻璃上沉积厚度约为1000 nm的银薄膜,将镀银后的K9玻璃放于银帽的不同位置以反映不同位置的膜层厚度信息。为了节省空间,实现银饰的批量处理,实验过程中设计了高度连续可调的镀膜治具。在匀气环临近的区域,尤其是靠近匀气环进气孔位置的膜层偏厚,且腔体内膜层厚度均匀性很差,为了解决这一问题,设计了复合式匀气装置,如图1所示,并将该装置置于腔体的进气口和出气口处。

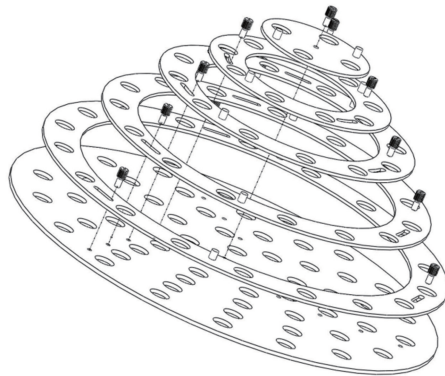


图1 匀气装置

Fig. 1 Device for making gas flow uniform

匀气装置下面是带有通孔的圆盘,上面是与其紧密贴合的带有通孔的多个圆环,每个圆环都可以单独围绕着共同的轴线旋转,进而改变不同圆环处的进气量和出气量,从而改善膜层厚度的均匀性。

采用正交实验设计中的二水准直交表^[12]对实验进行设计,具体参数见表1、2,其中作用于四氯化钛和去离子水的脉冲时间相同。表1中流量是标况下的流量。

表1 正交实验参数

Table 1 Parameters of orthogonal experiment

Level	Flow /(mL/min)	Temperature /°C	Purge time /ms
—	300	100	80
+	400	250	300

表2 实验安排与结果

Table 2 Experimental arrangement and results

Round	Level			Minimum optical thickness /nm	Maximum optical thickness /nm	Uniformity /%
	Flow	Temperature	Purge time			
1	—	—	+	39.88	41.39	3.72
2	+	—	—	35.40	37.83	6.64
3	—	+	—	36.62	38.74	5.63
4	+	+	+	38.51	40.12	4.12

根据表2的参数进行实验,实验的总循环数为600。将镀银的K9玻璃放于治具的不同位置,以获得腔体内不同位置处的典型厚度信息,放置方式如下:在镀膜治具的最上层、中间层、最下层分别放置9片;在每层的圆形载物架(直径约为400 mm)的外边缘处均匀放置4片,在中心与外边缘之间的中间位置均匀分布4片,中心处放置1片。

3 测试及分析

3.1 薄膜微结构测试

采用 X 射线衍射(XRD, X'Pert PRO 型, 帕纳科公司, 荷兰)仪对薄膜微结构进行测试, 结果如图 3 所示, 其中 2θ 为衍射角。从图中可以看出, 当沉积温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_2 薄膜为无定型结构; 当沉积温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_2 薄膜为锐铁矿相。

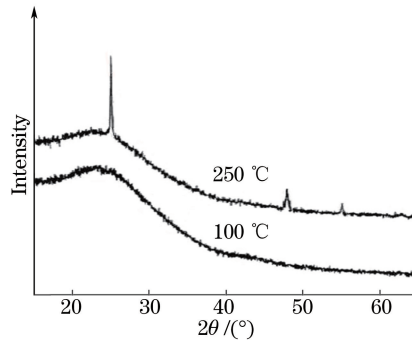


图 2 TiO_2 薄膜的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectra of TiO_2 thin film

3.2 膜层厚度测试

利用激光椭偏仪(EX2 型, 量拓科技有限公司, 中国)对膜层厚度进行测试并计算均匀性。均匀性计算公式为^[13]

$$U = \frac{D_{\max} - D_{\min}}{\bar{D}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中 $D = nd$, n 为材料的折射率(TiO_2 薄膜在波长 632.8 nm 处的折射率为 2.35), d 为膜层的实际厚度。

通过对表 2 中实验结果的分析, 可知“一十十”为最优方案, 但该实验安排不在表内, 按照“一十十”的方案进行实验。为了进一步优化工艺参数, 对表 2 中的膜层厚度均匀性作了极差分析^[14], 结果见表 3。从表 3 可以看出, 工艺参数影响膜层厚度均匀性, 其影响程度从大到小依次是脉冲时间、气体流量、基底温度。按照“一十十”方案进行实验, 并根据极差分析的结果对工艺参数进行优化, 可以在腔体内实现膜层厚度均匀性小于 3.5% 的 TiO_2 薄膜的制备。在同一工艺条件下进行 10 次实验, 得到膜层厚度均匀性的重复性(标准偏差与平均值的比值)小于 1.5%, 而不同批次同一位置上的膜层厚度的重复性均小于 1.0%, 说明设备在生产过程中具有较好的稳定性。

表 3 极差分析

Table 3 Range analysis

Level	Uniformity /%		
	Flow	Temperature	Purge time
—	9.35	10.36	12.27
+	10.76	9.75	7.84
Range	1.41	0.61	4.43

3.3 腐蚀实验

利用浓度为 0.05 mol/L 的硫化钠溶液进行加速腐蚀实验以探究 TiO_2 薄膜的抗变色效果与膜层厚度之间的关系。图 3 是具有不同厚度 TiO_2 薄膜的银饰经过 30 min 腐蚀实验后的效果图。由图可以看出, 随着膜层厚度的增加, 银饰抗变色的能力增强; 膜层厚度为 30 nm 和 45 nm 时银饰都具有一定的抗变色能力, 但后者的抗变色效果更佳。

3.4 光谱测试

为了分析保护膜对银饰外观的影响, 利用紫外可见分光光度计(UV-2600 型, 岛津公司, 日本)进行银饰表面漫反射测试。实验过程中以硫酸钡为标准件, 分别对未镀保护膜的银饰及膜层厚度为 30 nm 和 45 nm 的银饰表面进行漫反射测试, 测试的波段范围为 $380\sim 760\text{ nm}$ 。为了减小测试误差, 将银饰固定在积分球夹

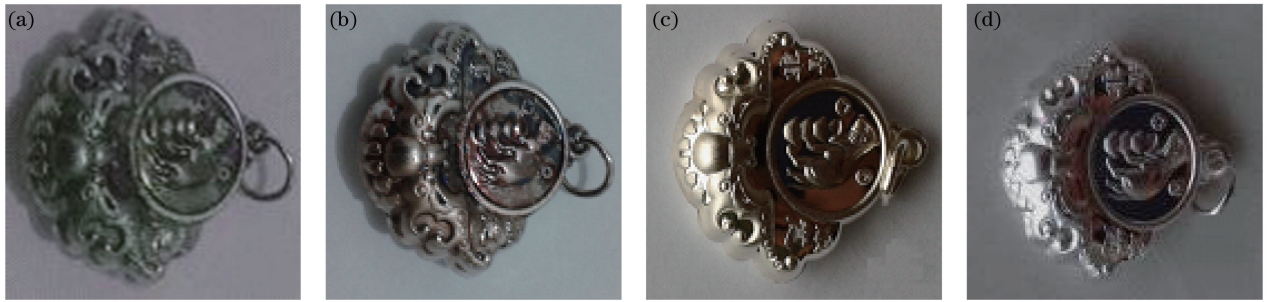


图3 不同 TiO_2 膜层厚度下的银饰腐蚀实验。(a) 0 nm;(b) 15 nm;(c) 30 nm;(d) 45 nm

Fig. 3 Corrosion tests of silver ornaments under different thickness of TiO_2 film layer. (a) 0 nm; (b) 15 nm; (c) 30 nm; (d) 45 nm

具上进行测试,测试结果如图4所示。由图可知,当膜层厚度为30 nm时,380~420 nm和577~760 nm波段范围内的银饰反射率均有所升高,而420~577 nm波段范围内的银饰反射率有所降低,镀膜后银饰的平均反射率略有升高。利用色彩分析软件进行色差计算,得到的色差值为1.82,肉眼基本无法察觉^[15],即镀膜对银饰品的外观基本没有影响。当膜层厚度为45 nm时,380~525 nm范围内的银饰反射率降低,而525~760 nm范围内的反射率升高,镀膜后银饰的平均反射率有所降低;色差值为3.62,颜色差异可被肉眼察觉,银饰外观受到一定影响。

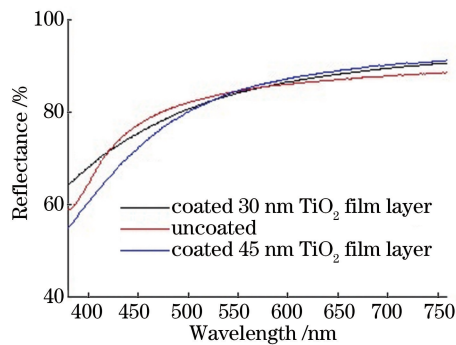


图4 银饰表面漫反射光谱

Fig. 4 Diffuse reflection spectra of silver ornaments surface

4 结 论

在腔体内加入自主设计的匀气盘,利用正交实验参数设计实验,在直径为500 mm、高度为500 mm的腔体内实现了膜层厚度均匀性小于3.5%的 TiO_2 薄膜的制备,该设备具有很好的稳定性。将银饰置于高度连续可调的镀膜治具上,可实现对银饰的批量处理。腐蚀实验及光谱测试结果表明:厚度为30 nm的 TiO_2 薄膜有一定的抗变色能力,银饰外观基本无影响;厚度为45 nm的 TiO_2 薄膜有更好的抗变色能力,但银饰外观已受到影响。因此,在不影响银饰外观的前提下,利用大腔体原子层沉积设备,采用单层 TiO_2 作为银饰的保护膜对银饰进行批量抗变色处理,只能在一定程度上起到抗变色的作用,很难实现理想的抗变色效果。

参 考 文 献

- [1] Xiang J, Ding Y, Du L, *et al.* Growth mechanism of atomic-layer-deposited TiAlC metal gate based on TiCl_4 and TMA precursors[J]. Chinese Physics B, 2016, 25(3): 0373081.
- [2] Alexander M R, Thompson G E, Beamson G. Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminium using x-ray photoelectron spectroscopy: A procedure for curve fitting the O 1s core level[J]. Surface and Interface Analysis, 2000, 29(7): 469-475.
- [3] Zhu L Q, Liu Y H, Zhang H L, *et al.* Atomic layer deposited Al_2O_3 films for anti-reflectance and surface passivation

- applications[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 288: 430-434.
- [4] Yang Yongliang, Yue Li, Li Na, *et al.* Study on the properties of DLC films with Si doping prepared by RF-PECVD[J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2015, 52(1): 013101.
杨永亮, 岳莉, 李娜, 等. RF-PECVD 制备 Si 掺杂 DLC 薄膜性能的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(1): 013101.
- [5] Long Chufan, Jiang Tianzhi. Exploitation and utilization prospects of chemical plating silver in the Miao silver process[J]. *Guizhou Ethnic Studies*, 2011, 32(3): 79-81.
龙初凡, 蒋天智. 黔东南苗族银饰化学镀银工艺研究[J]. *贵州民族研究*, 2011, 32(3): 79-81.
- [6] Chai Zhimin. Study on tribological performance of films prepared by atomic layer deposition[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 4-14.
柴智敏. 原子层沉积薄膜摩擦特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 4-14.
- [7] Liu G, Fan H, Xu J, *et al.* Colossal permittivity and impedance analysis of niobium and aluminum co-doped TiO₂ ceramics[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54): 48708-48714.
- [8] Dong G Z, Fan H Q, Zhu Y N, *et al.* Effects of hyperthermia induced crystalline aggregation on properties of TiO₂ thin films[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(8): 600-605.
- [9] Yang C, Fan H, Qiu S, *et al.* Effects of thermal expansion coefficient mismatch on structure and electrical properties of TiO₂ film deposited on Si substrate[J]. *Surface Review and Letters*, 2008, 15(4): 487-491.
- [10] Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO₂ film deposited by ion beam assisted electron beam evaporation[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(9): 2685-2689.
- [11] Zhang Juhua, Feng Qing, Zhu Hongqiang, *et al.* First-principles study on rutile TiO₂ photocatalyst co-doped with N and Cu[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(6): 0606001.
张菊花, 冯庆, 朱洪强, 等. N-Cu 共掺杂金红石相 TiO₂ 光催化剂的第一性原理研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0606001.
- [12] Fu Xiuhua, Yang Yongliang, Liu Guojun, *et al.* Research of uniformity of diamond-like carbon on extensive head covering[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(1): 183-184.
付秀华, 杨永亮, 刘国军, 等. 大面积头罩上类金刚石薄膜均匀性研究[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(1): 183-184.
- [13] Fedel M, Zanella C, Rossi S, *et al.* Corrosion protection of silver coated reflectors by atomic layer deposited Al₂O₃[J]. *Solar Energy*, 2014, 101: 167-175.
- [14] Xu Junqi, Hang Lingxia, Xi Yingxue. Development of non-hydrogen DLC antireflective films by unbalanced magnetron sputtering (UBMS) process[J]. *Vacuum*, 2005, 24(5): 22-25.
徐均琪, 杭凌侠, 惠迎雪. 非平衡磁控溅射无氢 DLC 增透膜的研制[J]. *真空*, 2005, 24(5): 22-25.
- [15] Liu Haoxue, Huang Min, Wu Bing, *et al.* Color difference evaluation for printed images[J]. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2007, 15(2): 2-5.
刘浩学, 黄敏, 武兵, 等. 彩色印刷图像色差的主观评价[J]. *北京印刷学院学报*, 2007, 15(2): 2-5.