

氩气压强对 PET 基磁控溅射银膜结构及导电性能的影响*

洪剑寒, 王鸿博, 魏取福

(江南大学生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 在室温条件下, 采用磁控溅射法在 PET 纺粘非织造布上制备了纳米 Ag 薄膜, 用原子力显微镜 (AFM) 表征磁控溅射真空室压强对纳米 Ag 薄膜结晶状态、粒径的影响; 研究了溅射工艺参数与薄膜导电性能之间的关系。实验结果表明: 在该实验范围内溅射速率随压强的增大先增大后减小; 薄膜方块电阻的变化规律与溅射速率的变化规律一致; 薄膜颗粒直径随压强的增大先增大后减小, 但在压强大于 1.5 Pa 时, 薄膜颗粒直径随压强变化未呈现明显的变化规律。

关键词 磁控溅射 薄膜 原子力显微镜 纳米结构 导电性能

Effect of Ar's Pressure on Microstructure and Conductivity of Nano-structured Silver Films Deposited on PET by Magnetron Sputtering

HONG Jianhan, WANG Hongbo, WEI Qufu

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

Abstract Nano-structured silver thin film is prepared on PET spun-bonded nonwoven fabric by magnetron sputtering at room temperature. The effect of technical parameters, such as sputtering power, vacuum pressure, on the morphology and particle diameters of the nano-structured silver thin film is analyzed by AFM. The relation between sputtering parameters and the conductivity of the sputter coated films is also investigated. Results of the experiment show that in the sphere of this experiment, along with the increase of pressure, sputtering velocity increases at first and then decreases. The change of film's square resistance is the same as that of sputtering velocity. Similarly, the average diameter of film's particles increases at first and then decreases along with the increase of pressure, but when pressure is above 1.5 Pa, it changes erratically.

Key words magnetron sputtering, thin films, AFM, nano-structure, conductivity

以纺织材料作为基材沉积纳米 Ag 薄膜可制得理想的功能纺织材料。对纺织材料表面纳米结构银镀层功能化, 可用于开发纤维太阳能电池、纺织电磁波屏蔽、纤维传感器、抗菌材料等^[1-5]。目前制备纳米 Ag 薄膜的方法主要有溶胶-凝胶法、CVD 法、溅射法等。国内多采用溶胶-凝胶法制备 Ag 薄膜。该法制备薄膜工艺简单易行, 但制备的薄膜不够均匀、致密, 附着力差, 膜层容易脱落, 难以适应长期、循环应用。化学镀层技术^[6]也被用于在纺织材料表面沉积银镀层, 但它是在反应液中进行, 会对环境产生加工污染。而用磁控溅射法制备薄膜, 膜层结构均匀、致密, 性能优良, 薄膜与基材附着牢靠, 因此在导电、防静电、防辐射、抗菌等方面的应用有着明显的优势。目前磁控溅射技术主要选择金属、玻璃以及陶瓷等作为基材, 在机械、电子和陶瓷等领域已得到广泛的应用^[7], 而采用纺织材料等柔性材料作为基材的研究极少, 对纺织材料进行表面功能化研究的报道更少。

在磁控溅射法制备纳米 Ag 薄膜的工艺中, 气体压强、溅射功率、溅射时间、基底温度等对薄膜性能有重要影响。本文利用 AFM, 表征了溅射压强对 Ag 纳米薄膜粒子尺寸的影响, 研究了

气体压强对纳米 Ag 薄膜粒子粒径的影响规律, 并探讨了氩气压强与溅射速率和薄膜导电性能之间的关系。

1 实验

1.1 实验材料

实验用基材: PET 纺粘非织造布 (100g/m²), 样品大小为 2.3cm × 3.6cm。

1.2 实验仪器

Ag 薄膜沉积装置: JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备 (沈阳聚智科技有限公司), 射频源频率 13.56MHz, 最大功率 300W; Ag 薄膜的 AFM 分析: CSPM4000 原子力显微镜 (广州本原科技有限公司), 接触式扫描模式, 仪器水平分辨率 0.1nm, 垂直分辨率 0.01nm; 薄膜方块电阻测量: SX1934 型数字式四探针测量仪 (苏州百神科技有限公司); 织物表面元素成分定性及定量分析: INGA (OXFORD 仪器公司) X 射线能谱分析仪。

1.3 实验方法

采用高纯金属 Ag 靶材, 在 PET 纺粘非织造布基材上制备

*教育部科学技术研究重点项目资助 (106089)

洪剑寒: 男, 1982 年生, 硕士研究生, 主要从事功能纺织材料的研究 E-mail: hongjianhan@sina.com 王鸿博: 男, 1963 年生, 教授, 主要从事功能纺织材料的教学和研究 E-mail: wxwanghb@163.com

纳米薄膜。为减少气体杂质对材料的污染,提高薄膜的性能,先将反应室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa,再充入高纯氩气(99.999%)为反应气体。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上,减少因银原子入射方向而带来的自身阴影效应^[8],实验过程中,样品架以 20r/min 的速度旋转。在测量方块电阻时,为消除因织物基材表面不平整所带来的误差,在 5 个不同位置测量,取其平均值。

2 结果与分析

2.1 氩气压强与溅射速率的关系

在室温下保持功率为 120W 不变,在不同氩气压强下用膜厚仪(FTM-V)监控分别制备 50nm 的纳米 Ag 薄膜。在氩气压强不同时,制得相同厚度的薄膜所需的时间也不同。表 1 所示为在不同压强下溅射速率的变化情况。

表 1 氩气压强与溅射速率的关系

压强, Pa	0.45	0.9	1.5	2.1	3.0	3.9
溅射时间, min	37	17	26	31	42	66
溅射速率, nm/min	1.35	2.94	1.92	1.61	1.19	0.76

从表 1 中可以看出,溅射速率先由 0.45Pa 时的 1.35nm/min 增加到 0.9Pa 时的 2.94nm/min,然后又随着压强的增大溅射速率逐渐减小,到 3.9Pa 时仅为 0.76nm/min。

当氩气压强较小时,此时虽然带电粒子的平均自由程较大,溅射出的银原子的动能大,容易沉积在基材表面,但是由于反应室内气体密度较小,轰击银靶材的高能带电粒子数量少,因此溅射速率较低。随着压强的增大,高能带电粒子的数量增多,而又不足以影响粒子平均自由程或者对其影响较小,溅射速率就随之增大,在本实验中在压强为 0.9Pa 时,溅射速率达到最大值。其后随着气体压强的增大,由于反应室内气体密度加大,轰击银靶材的高能带电粒子与氩气分子之间或者高能粒子与高能粒子之间碰撞的机会增大,使其平均自由程缩短,溅射出的银原子的动能减小,不易沉积在基材表面;另一方面,压强较高时,氩气分子与溅射出的银原子碰撞的机会就多,增大对溅射银原子的散射,从而影响溅射速率。

在压强 0.4Pa 以下时,由于反应室内氩气等离子含量非常少,辉光放电不易长时间维持,因此本文没有讨论低氩气压强下溅射速率的变化情况,从理论上讲,如果辉光放电能够维持,则溅射速率将随压强的降低而减小。

2.2 氩气压强与薄膜颗粒大小的关系

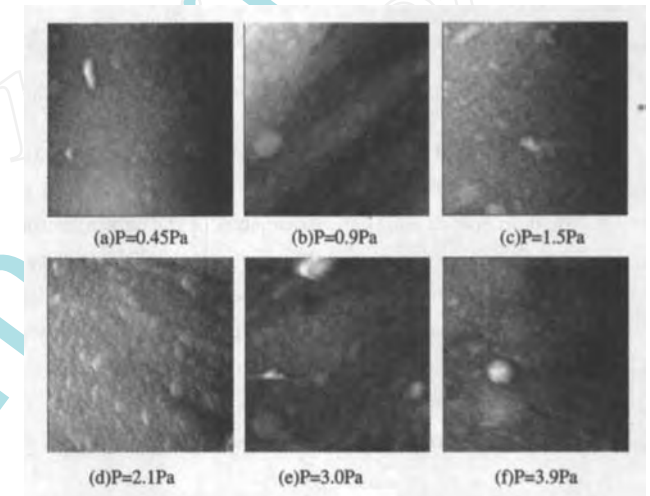
在氩气压强分别为 0.45Pa、0.9Pa、1.5Pa、2.1Pa、3.0Pa 和 3.9Pa 下制备的纳米银薄膜的 AFM 图如图 1 所示,从图中可明显看出,银薄膜由颗粒状粒子组成,粒子的大小有良好的均匀性,仅有少量尺寸较小的团聚;Ag 颗粒都均匀地覆盖在基底表面,粒子分布均匀,间隙较小,这表明溅射制得的 Ag 薄膜属于致密薄膜。同时从图 1 还可以看出,随着压强的变化,纳米 Ag 粒子粒径大小也发生变化,通过 AFM 设备上的软件系统分析,压强与粒径大小的关系如表 2 所示。从表 2 中可以看出,压强从 0.45Pa 增加到 0.9Pa 时,平均颗粒直径由 48.4nm 增加到 80.8nm,这是因为在较高的溅射速率下,银原子的表面迁移量

较大,同时由于单位时间内溅射出更多的银原子,银原子之间直接碰撞成核和团簇的几率增大,从而导致较大的颗粒尺寸^[9,10]。随着压强的继续增大,溅射速率减小,薄膜的颗粒减小,其平均直径都分布在 40~50nm 之间,也没有随压强变化导致溅射速率的变化而出现明显的变化规律。从理论上讲,在其他工艺参数相同的条件下,随着工作压强增大,更多的气体分子易停留在晶界上,使晶粒尺寸变小^[11];同时溅射速率的降低也会导致颗粒直径的减小。但是在本实验中,压强大于 1.5Pa 时,在溅射速率相差不大的条件下,由于气体压强的变化而导致银原子散射状态的变化使这个规律不明显。

表 2 氩气压强与薄膜颗粒直径的关系

Table 2 The relation between Ar s pressure and dimension of nano-particles

压强, Pa	0.45	0.9	1.5	2.1	3.0	3.9
平均颗粒直径, nm	48.4	80.8	44.3	41.3	43.5	46.4



(扫描范围 2500nm × 2500nm)

图 1 不同气体压强下制备的纳米银薄膜的 AFM 图

Fig. 1 The AFM morphology of nano-structured silver films deposited under different argon's pressure

表 3 和图 2 为 PET 非织造布银薄膜系统的 EDX 分析,结果显示在薄膜厚度为 50nm 时,PET 非织造布表面已全部被银覆盖。

表 3 非织造布表面 X 射线能谱定量分析

Table 3 EDX quantitative analyze on fabric surface

Element	Weight, %	Atomic, %
Ag	100.00	100.00
Totals	100.00	100.00

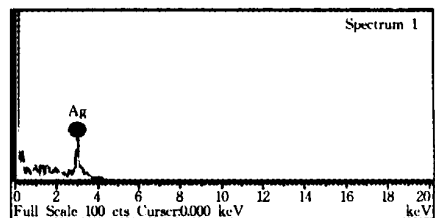


图 2 非织造布表面 X 射线能谱分析图

Fig. 2 EDX analyze on fabric surface

2.3 氩气压强与薄膜导电性能的关系

薄膜的生长过程及其薄膜结构会对薄膜的导电性能带来影响。表 4 所示为不同氩气压强下测得的薄膜的方块电阻 R_s , 从表 4 中可以看出, 压强从 0.45 Pa 增加到 0.9 Pa 时, R_s 增加较快, 从 0.41 Ω 增加到 0.725 Ω ; 此后随着压强的增大, R_s 缓慢降低, 到 3.9 Pa 时 R_s 为 0.318 Ω 。图 3 和图 4 分别为压强与溅射速率和压强与薄膜导电性能关系, 从图中可以看出, 不同压强下制得的薄膜的导电性能与溅射速率的变化规律基本一致。因此可以得出一个规律: 在薄膜厚度相同的情况下, 溅射速率影响薄膜的导电性能, 溅射速率越大, 其导电性能越差。这可以理解为在溅射速率较低时, 形成的薄膜结构比较均匀致密。文献[8]认为低溅射速率使膜层结构疏松, 电子穿越其势垒而产生电导的能力弱, 导致电阻值较高, 但前一种观点更能解释本实验得出的结果。

表 4 氩气压强与薄膜导电性能关系

Table 4 The relation between Ar s pressure and conductivity of thin films

压强, Pa	0.45	0.9	1.5	2.1	3.0	3.9
方块电阻, Ω	0.410	0.725	0.625	0.445	0.384	0.318

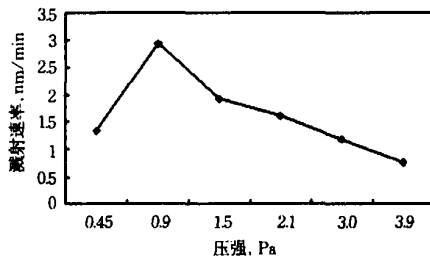


图 3 压强与溅射速率的关系

Fig. 3 The relation between pressure and sputtering velocity

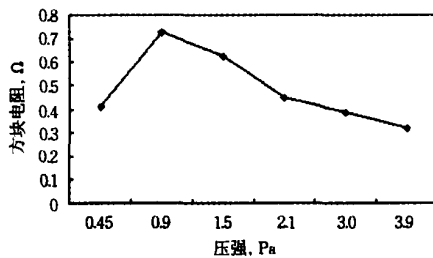


图 4 压强与薄膜导电性能的关系

Fig. 4 The relation between pressure and conductivity of films

3 结论

氩气压强对磁控溅射法制备 Ag 纳米薄膜的溅射速率有很大影响, 在本次实验范围中, 在较小压强时 (低于 0.9 Pa), 溅射速率随压强的增大而增大, 当压强进一步增大后, 溅射速率反而减小。

氩气压强影响薄膜的纳米颗粒直径, 随着压强的增大, 纳米颗粒直径先增大后变化趋缓, 在压强为 0.9 Pa 时颗粒直径达到最大, 但当压强大于 1.5 Pa 之后, 纳米颗粒直径随压强增大未呈现明显的变化规律。

薄膜的导电性能受薄膜的生长过程及其纳米结构的影响, 在压强变化其他工艺参数稳定的条件下, 薄膜方块电阻值的变化规律与溅射速率的变化规律基本一致。

参考文献

- 1 Banchi L. New trends in technical textiles [J]. Rivista Della Techn, 2001, 3:62
- 2 Hum A P J. Fabric area network—a new wireless communications infrastructure to enable ubiquitous networking and sensing on intelligent clothing [J]. Computer Networks, 2001, 35:391
- 3 Gould P. Textiles gain intelligence [J]. Mater Today, 2003, 6(10):38
- 4 Dowling D P, Donnelly K. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates [J]. The Solid Films, 2001, 389: 602
- 5 Sant S B. Morphology of novel antimicrobial silver films deposited by magnetron sputtering [J]. Scr Mater, 1999, 41(12):1333
- 6 Jiang S Q, Newton E, et al. Chemical silver plating and its application to textile [J]. J Appl Polym Sci, 2005, 96:919
- 7 赵锡钦. 溅射镀膜技术的应用[J]. 电子机械工程, 1999, 79(3):58
- 8 王力衡. 薄膜技术[M]. 北京:清华大学出版社, 1991. 67
- 9 李秀杰. 磁控溅射沉积氧化锌薄膜的原子力显微镜研究[J]. 机械管理开发, 2003, 2:15
- 10 Rizzo A, Taglianate M A. Structure and optical properties of silver thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 396:29
- 11 邹璐, 叶志镇. 磁控溅射中生长参数对氧化锌薄膜性能的影响[J]. 半导体情报, 2001, 12:55