

文章编号 : 0253-9721(2007)02-0052-04

PET 基纳米结构 Ag 薄膜结构及导电性能

王鸿博, 赵晓燕, 洪剑寒, 杜矗, 金昭

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 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 50 nm 厚的纳米结构 Ag 薄膜, 用原子力显微镜 (AFM) 分析溅射真空室压强对纳米结构 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: 溅射速率随着压强的增大先增大后减小; 薄膜方块电阻的变化规律和溅射速率的变化规律一致; 薄膜颗粒直径随着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

中图分类号: TSI 74 文献标识码: A

Microstructure and conductivity of nano-structured silver films deposited on PET fabric

WANG Hongbo, ZHAO Xiaoyan, HONG Jianhan, DU Chu, JIN Zhao

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

Abstract Nano-sized silver film of 50 nm thickness was deposited onto PET nonwoven fabric by magnetron sputtering, and the effect of technical parameters, such as sputtering power, vacuum pressure, on the morphology and particle diameters of the nano-structured silver thin film was analyzed by AFM. The relationship between sputtering parameters and the conductivity of the sputter coated films was also investigated. The results showed that along with the increase of pressure, sputtering velocity increased first and then decreased. The change rule of the film's square resistance was the same as that of sputtering velocity. Similarly, the average diameter of the film's particles increased first and then decreased along with the increase of pressure, but when pressure was above 1.5 Pa, it changed erratically.

Key words magnetron sputtering; thin films; AFM; nano-sized; 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^[1-5]。纺织材料表面纳米结构 Ag 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^[6-8]。目前国内外制备纳米结构 Ag 薄膜的方法大致有溶胶-凝胶法、CVD 法、溅射法等。国内多采用溶胶-凝胶法制备纳米结构 Ag 薄膜, 采用此法制备 Ag 薄膜的工艺简单易行, 但薄膜不够均匀、致密, 附着力差, 膜层容易脱落, 难以适应长期、循环应用。化学镀层技术也被用来在纺织材料表面沉积 Ag 镀层, 但化学镀层是

在反应液中进行, 会产生加工污染。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、抗静电、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越来越广泛的应用^[9], 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很少。

在磁控溅射法制备纳米结构 Ag 薄膜的工艺中,

收稿日期: 2006-05-23 修回日期: 2006-09-11

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目资助(106089)

作者简介: 王鸿博(1963—), 男, 教授。主要从事功能纺织材料的研究。E-mail: wxwanghb@163.com。

气体压强、溅射功率、溅射时间、基底温度等对薄膜性能均有重要影响。本文着重研究溅射压强对纳米结构 Ag 薄膜结构的影响,包括对纳米结构 Ag 薄膜进行 AFM 表征、研究溅射压强对纳米 Ag 薄膜粒子粒径的影响规律,同时探讨了溅射压强与薄膜导电性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 材料

PET 纺粘非织造布 (100 g/m^2), 样品大小为 $2.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$ 。

1.2 仪器

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 13.56 MHz , 最大功率 300 W ; CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司), 扫描模式为接触式, 仪器水平分辨率 0.1 nm , 垂直分辨率 0.01 nm ; SXI934 型数字式四探针测量仪(苏州百神科技有限公司); X 射线能谱分析仪(OXFORD 仪器公司)。

1.3 方法

采用高纯金属 Ag 靶材, 在 PET 纺粘非织造布基材上制备纳米薄膜。为减少气体杂质对材料的污染, 改善薄膜的性能, 先将反应室抽至本底真空 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 然后充入高纯度氩气(99.999%) 为反应气体。为使 Ag 粒子均匀附着在基材上, 减少因 Ag 原子入射方向而带来的自身阴影效应^[10-11], 实验过程中, 样品架以 20 r/min 的转速旋转。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 个不同位置进行测量, 取其平均值。

2 结果与分析

2.1 氩气压强对溅射速率的影响

室温下, 溅射功率为 120 W 时, 在不同氩气压强下制备 50 nm 厚的纳米结构 Ag 薄膜。为了获得相同的厚度, 则在氩气压强不同时, 改变溅射时间。表 1 为在不同压强下所需的溅射时间, 而溅射速率是薄膜厚度 (50 nm) 与溅射时间之比。可以看出, 当溅射压强由 0.5 Pa 增加到 1.0 Pa 时, 溅射速率由 1.39 nm/min 增加到 2.78 nm/min ; 但随着压强的增大, 溅射速率又逐渐减小, 到 3.5 Pa 时仅为 0.74 nm/min , 这表明, 在本次实验范围内, 存在一个

最佳的溅射压强, 在溅射压强为 1.0 Pa 时, 溅射速率最高。

表 1 氩气压强与溅射时间的关系

Tab.1 Relation between Ar's pressure and sputtering time

| 溅射压强/ Pa | 溅射时间/ min | 溅射速率/($\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$) |
|----------|-----------|--------------------------------------------|
| 0.5 | 36 | 1.39 |
| 1.0 | 18 | 2.78 |
| 1.5 | 25 | 2.00 |
| 2.0 | 32 | 1.61 |
| 2.5 | 40 | 1.25 |
| 3.0 | 51 | 1.02 |
| 3.5 | 68 | 0.74 |

当氩气压强较小时, 虽然带电粒子的平均自由程较大, 溅射出的 Ag 原子的动能大, 容易沉积在基材表面, 但是反应室内气体密度较小, 轰击 Ag 靶材的高能带电粒子数量少, 因此溅射速率较低。随着压强的逐渐增大, 高能带电粒子的数量增多, 但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, 当压强达到 1.0 Pa 时, 溅射速率达到最大值。其后随着气体压强的增大, 反应室内气体密度加大, 轰击 Ag 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 Ag 原子动能减小, 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 Ag 原子碰撞的机会增多, 增大了对溅射 Ag 原子的散射, 从而影响溅射速率。

在压强 0.5 Pa 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, 因此本文没有讨论在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 氩气压强对薄膜颗粒的影响

室温下, 溅射功率为 120 W 时, 在不同氩气压强下制备厚度为 50 nm 的纳米结构 Ag 薄膜, 其 AFM 形貌图如图 1 所示, 扫描范围为 $2500 \text{ nm} \times 2500 \text{ nm}$ 。可以看出, 纳米结构 Ag 薄膜由颗粒状粒子组成, 粒子大小有较好的均匀性, 仅有少量的尺寸较小的团聚; 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。

从图 1 还可看出, 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, 氩气压强与粒径大小的关系如表 2 所示。

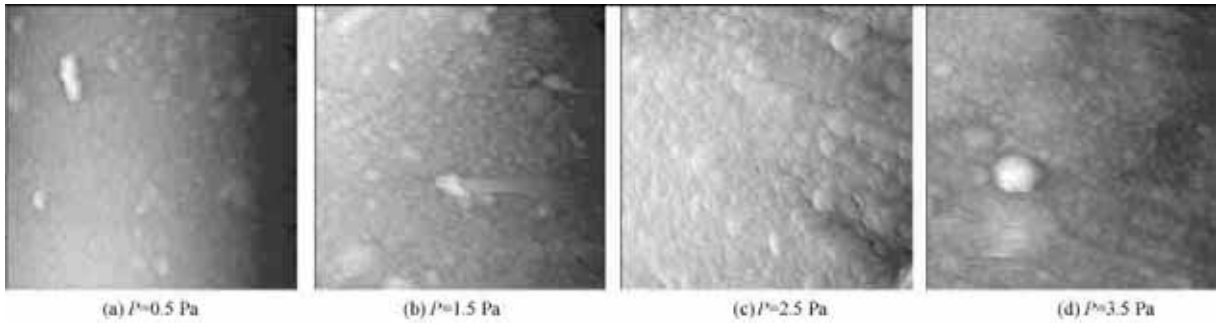


图 1 不同氩气压强下制备的纳米银薄膜的 AFM 形貌图

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

可以看出,压强从0.5 Pa增加到1.0 Pa时,颗粒直径由51.5 nm增加到80.5 nm,这是因为在较高的溅射速率下,Ag 原子的表面迁移量较大,或者由于单位时间内溅射出更多的 Ag 原子,Ag 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^[12-13]。随着压强的继续增大,溅射速率减小,薄膜颗粒又呈减小趋势,其直径均分布在 40 ~ 50 nm 之间。随着压强的变化,薄膜颗粒直径的变化未出现明显的变化规律。从理论上讲,在溅射功率,基底温度不变的条件下,随着工作压强的增大,更多的气体分子易停留在晶界上,使晶粒尺寸变小^[14];同时溅射速率的降低也会导致颗粒直径的减小。本实验中,压强大于1.5 Pa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 Ag 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

Tab.2 Relation between Ar's pressure and dimension of nano particles

| 溅射压强/ Pa | 颗粒直径/ nm | 溅射压强/ Pa | 颗粒直径/ nm |
|----------|----------|----------|----------|
| 0.5 | 51.5 | 2.5 | 45.8 |
| 1.0 | 80.5 | 3.0 | 43.1 |
| 1.5 | 44.8 | 3.5 | 47.2 |
| 2.0 | 42.6 | | |

图 2 为对 PET 基材表面纳米结构 Ag 薄膜的 EDX 分析图。结果显示,薄膜厚度为50 nm时,PET 基材表面只有 Ag 存在,即已被纳米结构 Ag 薄膜覆盖。

2.3 氩气压强对薄膜导电性能的影响

在室温下,溅射功率为120 W,溅射压强对 PET 基材表面纳米结构 Ag 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 3 所示为不同氩气压强下制得的薄膜的方块电阻,可以看出,压强从0.5 Pa增加到1.0 Pa时,方块电阻增加较快,从

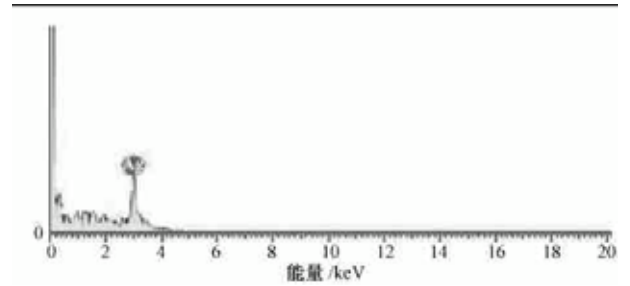


图 2 PET 非织造物表面 X 射线能谱分析图

Fig.2 EDX analysis on PET nonwoven fabric surface

0.420 Ω/\square 增加到 0.751 Ω/\square ; 此后随着压强的增大,方块电阻又缓慢降低,到3.5 Pa时方块电阻为 0.321 Ω/\square 。

表 3 氩气压强与薄膜导电性能关系

Tab.3 Relation between Ar's pressure and conductivity of thin films

| 溅射压强/ Pa | 方块电阻/ ($\Omega \cdot \square^{-1}$) | 溅射压强/ Pa | 方块电阻/ ($\Omega \cdot \square^{-1}$) |
|----------|------------------------------------------|----------|------------------------------------------|
| 0.5 | 0.420 | 2.5 | 0.412 |
| 1.0 | 0.751 | 3.0 | 0.357 |
| 1.5 | 0.625 | 3.5 | 0.321 |
| 2.0 | 0.435 | | |

图 3.4 分别为压强与溅射速率和压强与薄膜导

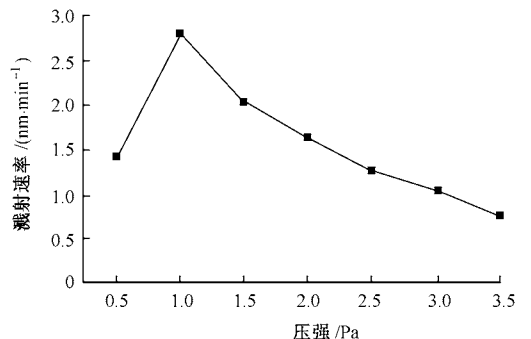


图 3 压强与溅射速率关系

Fig.3 Relation between pressure and sputtering velocity

电性能关系。可以看出,不同压强下制得的薄膜其导电性能与溅射速率的变化规律一致^[13],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^[11],但前一种观点更能解释本文得出的结果。

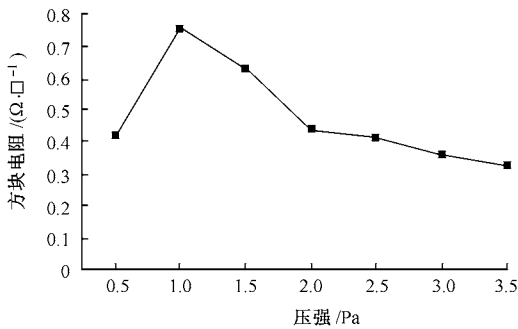


图 4 压强与薄膜导电性能关系

Fig. 4 Relation between pressure and conductivity of films

3 结 论

溅射压强对磁控溅射法制备的溅射速率有很大影响。在本文的实验范围内,在压强较小时溅射速率随压强的增大而增大;在压强达到某一固定值后,随着压强的增大溅射速率减小。

溅射压强影响薄膜的结构,随着压强的增大,纳米结构 Ag 薄膜颗粒直径先增大后减小,在压强为 1.0 Pa 时颗粒直径达到最大,但在压强大于 1.5 Pa 时,颗粒直径随压强增加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结构的影响,在其他溅射工艺参数不变,溅射压强变化的条件下,纳米结构 Ag 薄膜方块电阻值的变化规律和溅射速率的变化规律基本一致。

FZXB

参考文献:

- [1] Banchi L. New trends in technical textiles [J]. Rivista Della Technologie , 2001 (3) :62 - 69 .
- [2] Locher I , Kirstein T , Tröster G. Electronic Textiles[C]// Proc .ICE WES Conference . Cottbus :[s . n .] , 2002 : 25 - 27 .
- [3] Van Langenhove L , Hertleer C , Cattrysse M , et al . The Use of Textile Electrodes in a Hospital Environment [C]// AUTEX World Textile Conference . Gdansk :[s . n .] , 2003 : 286 - 290 .
- [4] Hum A P J . Fabric area network—a new wireless communications infrastructure to enable ubiquitous networking and sensing on intelligent clothing[J] . Comput Networks , 2001 , 35 :391 - 399 .
- [5] Gould P . Textiles gain intelligence [J] . Materials Today , 2003 ,6(10) :38 - 43 .
- [6] Dowling D P , Donnelly K . Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates[J] . The Solid Films ,2001 (389) : 602 - 606 .
- [7] Sant S B . Morphology of novel anti-microbial silver films deposited by magnetron sputtering [J] . Scripta Materialia , 1999 ,4(12) :1333 - 1339 .
- [8] Jiang S Q , Newton E , Yuen C W M , et al . Chemical silver plating and its application to textile[J] . Journal of Applied Polymer Science , 2005 ,96 :919 - 926 .
- [9] 赵锡钦 . 溅射镀膜技术的应用[J] . 电子机械工程 , 1999 ,79(3) :58 - 61 .
- [10] 洪剑寒 , 王鸿博 , 魏取福 , 等 . 磁控溅射法制备纳米 Ag 薄膜的 AFM 分析和导电性能[J] . 纺织学报 , 2006 ,27 (9) :14 - 17 .
- [11] 王力衡 . 薄膜技术[M] . 北京 : 清华大学出版社 , 1991 : 67 .
- [12] 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 - 16 .
- [13] Hiroaki Shirakawa , Hiroshi Komiya ma . Migration-coalescence of nanoparticles during deposition of Au , Ag , Cu , and gas on amorphous SiO₂[J] . Journal of Nanoparticle Research , 1999(1) :17 - 30 .
- [14] 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 - 58 .