

溅射功率对 PET 基表面沉积纳米铜膜特性影响

孟灵灵^{1,2} 黄新民¹ 魏取福²

(1. 盐城工学院纺织服装学院, 盐城 224051; 2. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 室温条件下采用射频磁控溅射法在涤纶(PET)平纹机织物表面沉积纳米 Cu 薄膜, 借助原子力显微镜(AFM)分析溅射功率的变化对铜膜表面形貌、粒径的影响; 同时研究不同溅射功率条件下制备的沉积纳米铜织物透光性能、导电性能及界面结合性能。实验结果表明, 随着溅射功率增加, 纳米铜膜颗粒大小、表面粗糙度随之减小, 铜膜的均匀性、致密性先提高后下降; 经 Cu 镀层处理的涤纶平纹织物对紫外光和可见光透射率明显低于原样, 溅射功率提高能使样品屏蔽紫外线和可见光效果变好, 但功率提高到 120W 后, 屏蔽效果增加不明显; 铜膜方阻随溅射功率提高而减小, 导电性能增强, 而铜膜与基材的剥离强力先增加后减少。

关键词 射频磁控溅射, 纳米铜膜, 原子力显微镜, 透光性, 导电性, 界面性能

Influence of sputtering power on the properties of Cu thin films deposited on the surface of polyester plain fabric

Meng Lingling^{1,2} Huang Xinmin¹ Wei Qufu²

(1. College of Textile & Clothing, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051;
2. Key Laboratory of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The copper thin films of nano-structured were prepared on the surface of polyester plain weave fabric by RF(radio frequency) magnetron sputtering at room temperature, The effect of sputtering power on the morphology and particle diameters of the film was characterized by AFM(atomic force microscope). The transmission properties, electrical properties and interfacial properties of the fabrics with Cu films prepared under different sputtering powers were analyzed. Results showed that particle sizes and surface roughness of the film were decreased with the increase of sputtering power, the uniformity and compactness of the film were first improved and then decreased. The shielding effectiveness of samples had no evident increase as sputtering power was risen to 120 w, sheet resistance of the film was minished and electrical property was enhanced, but peel bond strength of the film and the substrates were first increased and then decreased.

Key words RF magnetron sputtering, copper film of nano-structured, AFM, optical property, electrical property, interfacial property

铜薄膜具有低电阻率、良好的导热性能等独特的性质^[1-2], 纳米铜薄膜是一种新型功能材料, 粒子尺寸小, 具有表面效应、量子效应等特有的性质, 具有良好的导电性能和抗紫外性能, 在化工、纺织、医学、光学、电子等行业, 具有广阔的应用前景^[3]。以纺织材料作为基底的纳米铜薄膜是理想的功能材料, 可制备出有特殊功能的新型纺织品, 如屏蔽紫外线材料、纤维太阳能电池、医用抗菌面料等, 不但无毒、无污染而且能改善织物性能, 提高纺织品的附加值。

目前制备纳米铜薄膜的方法主要有 CVD 法、溅射法、化学镀法、电镀法^[4-5]。磁控溅射法制备铜薄膜, 制备的膜层结构均匀, 致密, 性能良好, 薄膜与基材附着牢固。在制备铜薄膜工艺参数中, 气体压强、溅射功率、镀膜时间、基底温度等对薄膜性能有重要影响。目前已有学者在非织造布表面沉积纳米银和铝薄膜, 对薄膜表面形貌、薄膜厚度与导电性能以及紫外线透过率之间的关系进行了研究^[6-8]。但在这些研究中, 以

涤纶(PET)织物为基底, 研究溅射功率对铜薄膜特性影响的详细报道还较少见。本研究采用射频磁控溅射方法在涤纶平纹织物衬底上制备了纳米铜薄膜, 研究铜膜表面形貌、光电性能以及薄膜与基材之间的界面性能随溅射功率变化的规律。

1 实验部分

1.1 材料

基材: 涤纶平纹织物, 经纬密为 306 根/10cm × 188 根/10cm, 经纬纱密度为 16 tex × 16 tex, 试样尺寸为 6cm × 10cm。

将涤纶平纹布放入丙酮与蒸馏水以 1:1 混合的溶液并用超声波洗涤器洗涤 30min, 浸洗时用玻璃棒不时地轻轻搅动, 以去除平纹布和玻璃表面的有机溶剂、灰尘等杂质, 用清水反复漂洗干净, 然后放入约 50℃ 的烘箱中约 15min 将试样烘干, 装入样品袋后放入干燥皿待用。

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20090093110004)

作者简介: 孟灵灵(1980—), 女, 讲师, 博士研究生。主要研究方向为功能纳米材料。

联系人: 魏取福。

靶材:99.999%纯金属 Cu 靶,直径为 100 mm。

1.2 仪器

SK3200LH 超声波清洗器,上海科导仪器有限公司,超声频率 40kHz ~ 59kHz;JZCK-420B 磁控溅射设备,沈阳聚智科技有限公司生产;CSPM4000 扫描探针显微镜,广州本原科技有限公司;TU-1901 紫外可见光光谱仪,北京普析通用仪器有限公司;SX-1934 四探针测试仪,苏州百神科技有限公司;BZ2.5/TNIS 的 Zwick 万能材料试验机。

1.3 样品制备

采用低温射频磁控溅射法在涤纶织物表面制备纳米铜薄膜,整个实验过程中采用水循环冷却装置来控制基材的温度,避免因高温而引起基材变形和纳米铜颗粒的扩散,同时采用靶材在下、基材在上的结构,靶材与织物之间的距离定为 80 mm,实验前利用 Ar 离子对靶材进行 5min 预溅,以清洗靶材表面的杂质;为保证溅射出的银粒子能均匀附着在基材上,减少因铜原子入射方向而带来的自身阴影效应,采用旋转基台的方法,样品架以 100 r/min 的速度旋转。为保证纳米铜薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空(0.5mPa),然后充入高纯氩气(99.999%)作为反应气体,气体流量为 20mL/min。实验过程中保持真空室压强 0.4Pa、溅射时间 15min,改变溅射功率分别为 90W、120W、150W 条件下,以涤纶平纹机织物为基底制备纳米铜薄膜。基材温度为室温。

1.4 样品表征与性能测试

涤纶(PET)表面沉积纳米铜膜表面形貌利用 CSPM4000 扫描探针显微镜(AFM)表征。AFM 工作模式为接触式,扫描频率设为 1.2Hz,扫描范围为 5,000nm×5,000nm。

镀铜织物的透射率通过 TU-1901 紫外可见光光谱仪进行测试。

铜薄膜方块电阻采用 SX-1934 四探针测试仪进行测试(温度 23℃,湿度 65%)。因基材表面的不平整,在镀层织物表面不同位置进行多次测量,减少实验误差,最后取平均值。

BZ2.5/TNIS 的 Zwick 万能材料试验机测试薄膜与基材之间的剥离强力。

2 结果与分析

2.1 溅射功率对 Cu 膜表面形貌的影响

图 1 为涤纶(PET)平纹布原样形貌及不同溅射功率下基材表面沉积纳米 Cu 膜 AFM 图像。

从图 1(a)看出,未经镀层处理的涤纶织物表面比较平整,除有少量未清洗干净的杂质颗粒,平均粗糙度为 2.34nm。从图 1(b)可以看出,纳米铜颗粒已覆盖在基底表面并形成集聚,颗粒尺寸较大,通过 CSPM4000 原子力显微镜自带的后处理软件分析,测得铜膜颗粒平均直径约为 56.7nm,集聚颗粒表面较粗糙,平均粗糙度为 10.4nm。图 1(c)中连续的铜薄膜已形成,且颗粒间隙较小,均匀、致密地团聚在基材表面,铜膜颗粒平均直径约为 41.5nm,表面粗糙度减少到 5.45nm。这是由于溅射功率的增加,靶材表面溅射出来的铜粒子与氩离子相互碰撞的机率增加,单位时间内溅射出更多的铜粒子,降低粒子在薄膜表面迁移速率,颗粒在基底表面集聚明显,薄膜表面

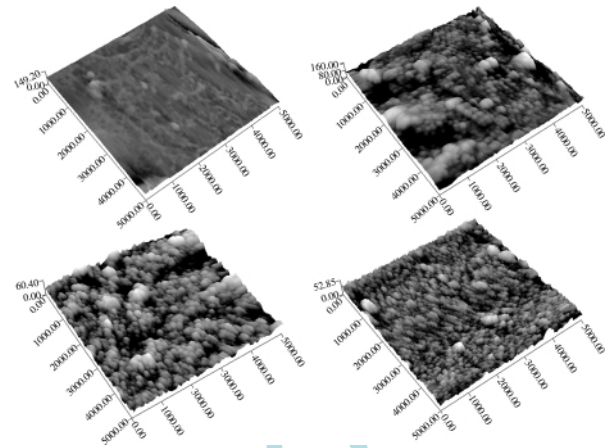


图 1 不同溅射功率下纳米 Cu 膜形貌
(扫描范围 5000nm×5000nm)

均匀性、致密性提高^[9-10]。图 1(d)薄膜分布较均匀,颗粒较小,颗粒平均直径约为 25.2nm,表面较平坦,表面粗糙度为 3.34nm。说明当溅射功率增加到一定程度,溅射呈现不稳定现象,薄膜的均匀性下降。以上看出,随着溅射功率增加,纳米铜膜颗粒大小和表面粗糙度随之减小,铜膜的均匀性、致密性先提高后下降。

2.2 溅射功率对铜膜透光性影响

图 2 所示为纳米铜织物光学透射率曲线。在溅射时间为 15min,溅射压强为 0.4 Pa 的工艺条件下,改变溅射功率分别为 90W、120W、150W。

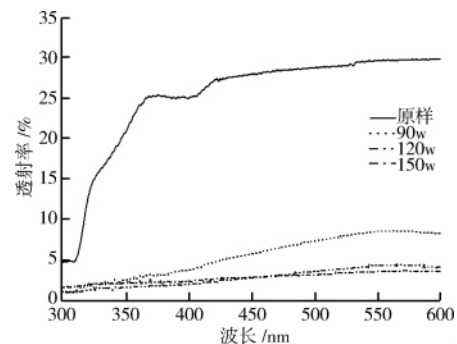


图 2 不同溅射功率下镀铜样品透光率曲线

由图 2 可知,在只改变溅射功率的情况下,沉积了纳米铜的样品与原样相比,在紫外光和可见光区透射率较低,有较好的屏蔽作用。从 UVA 区开始,功率为 90W 的镀样透射率明显升高至 10%,功率为 120W 和 150W 的镀样透射率变化幅度并不大,且曲线非常接近。样品透射率随溅射功率增加而逐渐减小,屏蔽紫外线和可见光性能越来越好,当溅射功率增加至 120W 时,在紫外光和可见光区,透射率降低,增加不明显。出现以上现象可能原因是随着溅射功率的增大,铜沉积速率几乎成线性增长。这是因为基底上铜沉积速率与溅射率成正比关系,氩气的离子化率增强,等离子体密度加大,溅射的铜原子数增多,沉积速率也增加。当溅射功率增加至 150W 时,在紫外光和可见光区,透射率增幅较慢。原因是当溅射功率增加到一定程度,铜原子沉积速率增势减缓。由于 Ar 离子

深入到靶材晶格内部,并消耗绝大部分能量,使溅射呈现不稳定性,导致薄膜均匀性下降^[11]。

2.3 溅射功率对铜膜导电性影响

表 1 所示为在溅射压强为 0.4Pa,溅射时间为 15min 的工艺条件下,改变溅射功率而制备沉积纳米 Cu 的试样。

表 1 不同溅射功率下制备的纳米铜膜方块电阻

试验号	功率/W		
	90	120	150
1	25.4	15.4	6.1
2	23.2	17.4	5.8
3	20.1	15.6	6.8
4	19.6	14.5	7.9
5	21.8	12.5	6.5
6	20.9	18.1	6.3
7	24.5	20.7	5.5
8	23.9	18.4	5.7
9	22.6	15.1	6.2
10	20.7	16.4	6.9

由表 1 可以看出,在溅射压强和时间不变的情况下,铜膜方块电阻随溅射功率提高而减小,导电性能增强。当功率为 90W 时铜膜方块电阻较大,这主要是因为溅射功率较低时,溅射速率较低,膜厚较薄,薄膜中电子的迁移能力较弱,所以方块电阻值较高。当溅射功率增加至 150W 时,溅射速率也在增加,薄膜表面结构比较紧密。同时,轰击出的 Cu 粒子动能增大,电子容易穿过薄膜结构造成的势垒,从而电子在薄膜中的移动能力增强,薄膜方块电阻值较小。

2.4 溅射功率对铜膜与基材界面结合性能影响

对不同溅射功率下的铜膜进行了剥离实验测试,实验结果见表 2。从表 2 可以看出,在实验范围内,随溅射功率的提

表 2 不同溅射功率下制备的纳米铜膜剥离力

试验号	功率/W		
	90	120	150
1	1.4	2.4	2.1
2	1.2	2.8	1.8
3	1.1	2.6	2.8
4	1.6	2.5	1.9
5	1.8	3.0	2.5
6	1.3	2.1	1.3
7	1.5	2.7	2.5
8	1.0	3.3	2.7
9	1.9	3.1	2.2
10	1.7	3.4	1.9
均值	1.5	2.8	2.2

高,铜膜与基材的剥离强力先增加后减少,说明铜薄膜与基材的结合力也先增加后减少。结合图 1 的分析,在溅射功率较低时,溅射功率的增加,纳米铜颗粒在基底表面集聚明显,颗粒间隙小,薄膜表面均匀性、致密性提高,使得薄膜与基材之间的粘附力增加,但当溅射功率增加到一定程度,溅射呈现不稳定现象,薄膜的均匀性、致密性下降,从而影响界面结合力。

3 结论

随着溅射功率增加,涤纶织物表面铜膜的均匀性、致密性先提高后下降,颗粒大小和表面粗糙度逐渐减小。经 Cu 镀层处理的涤纶平纹织物对紫外光和可见光透射率明显低于原样,溅射功率提高能使样品屏蔽紫外线和可见光效果变好,但功率提高到 120w 后,屏蔽效果增加不明显,而铜膜方块电阻随溅射功率提高而减小,导电性能增强。随溅射功率的提高,铜膜与基材的结合力先增加后减少。

参考文献

- [1] Lin J C, Lee C. Nucleation and growth of Cu thin films on silicon wafers deposited by radio frequency sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, 307(1/2): 96-99.
- [2] Lim J W, Mimura K, Isshiki M. Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition[J]. Appl Surf Sci, 2003, 217(1-4): 95-99.
- [3] 范东华. ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2008: 1-3
- [4] Eun Gyeong Han, Eun Ae Kim, Kyung Wha Oh. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Electroless Cu-plated PET Fabrics[J]. Synthetic Metal, 2001(123): 469-476.
- [5] Kim M S, Kim H K, Byun S W, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding[J]. Synthetic Metals, 2002(126): 233-239.
- [6] 洪剑寒, 王鸿博. 非织造布磁控溅射镀银的导电和抗紫外性能[J]. 印染, 2008(6): 10-11
- [7] 邓炳耀, 晏雄, 魏取福. 沉积铝纳米结构薄膜非织造布的制备和导电性[J]. 纺织学报, 2006, 27(11): 44-46.
- [8] 洪剑寒, 王鸿博, 魏取福. 氩气压强对 PET 基磁控溅射银膜结构及导电性能的影响[J]. 材料导报, 2006(20): 83-85.
- [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): 15-16.
- [10] Rizzo A, Taglienate M A, et al. Structure and optical properties silver thin films deposited by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 396(1): 29-35.
- [11] 陈文兴, 杜莉娟, 姚玉元. 磁控溅射法制备电磁屏蔽织物的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(3): 264-268.

收稿日期: 2012-02-29

欢迎订阅 2013 年《化工新材料》月刊 邮发代号 82-816