

涤纶非织造布表面沉积 ITO 纳米薄膜的微观结构分析*

汪莹莹,魏取福,李琪,王静

(江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122)

摘要 采用低温磁控溅射技术在涤纶纺粘非织造布表面沉积 ITO (Indium Tin Oxide, 铟锡氧化物) 薄膜,利用原子力显微镜 (AFM) 观察 ITO 纳米薄膜在纤维表面沉积的微观结构,并较为系统地分析了溅射时间、溅射功率、氧气流量、气体压力以及基底温度对 ITO 透明导电薄膜微结构的影响。得到以下结论:沉积时间的长短、工作气体压力的大小对成膜的均匀性有很大影响;较高的射频溅射功率将导致纳米颗粒因团聚而增大;而氧气流量的大小则影响着颗粒结晶程度的好坏和晶粒尺寸的大小;基底温度升高则会导致颗粒产生热迁移现象。

关键词 ITO 薄膜 涤纶衬底 磁控溅射 工艺参数 AFM

中图分类号:TB34 文献标识码:A

The Analysis of Microstructure of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Polyester Spunbonded Non wovens

WANG Yingying, WEI Qufu, LI Qi, WANG Jing

(Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122)

Abstract ITO (Indium Tin Oxide) thin films are deposited on PET (polyester) spunbonded nonwovens by RF (radio frequency) magnetron sputtering using ITO sintered as the target and Ar (argon) as the working gas. AFM (Atomic Force Microscope) is also used to characterize the microstructures of ITO thin films deposited on the surface of PET fibers. This paper investigates the effects of several RF sputtering parameters, such as sputtering time, sputtering power, oxygen flow, gas pressure and substrate temperature, on microstructures of ITO thin films. The results indicate that sputtering time and gas pressure mainly affect the uniformity of the thin films. The nanoparticles size of ITO thin films increase with higher sputtering power and oxygen flow influences the crystallization and size of the sputtered nanoparticles on the fibers. It is found that higher substrate temperatures cause the migration of ITO nanoparticles into the surface of PET fiber.

Key words ITO thin films, PET substrate, RF magnetron sputtering, sputtering parameters, AFM

近年来,透明导电氧化物薄膜以其卓越的导电性能和较高的透光率,受到日益广泛的关注与研究。ITO 薄膜是目前研究、应用最广的一种透明导电薄膜材料。它具有在可见光范围内的高透射性,红外区内的高反射性以及良好的电导率,使其作为一种透明电极材料,广泛应用于制造液晶平板显示器 (LCD)、等离子体显示器、真空荧光显示器、电致发光显示器、太阳能电池以及其它电子仪表、节能视窗、汽车防雾玻璃等^[1~4]。

ITO 薄膜的沉积工艺多种多样,如真空蒸镀、各种溅射、化学气相沉积以及溶胶-凝胶法等^[5]。其中溅射工艺凭借其高沉积速率、高纳米膜的均匀性而备受青睐。目前,国内外学者对影响 ITO 薄膜特性的各种工艺参数也进行了广泛的研究,但主要集中在玻璃等硬质衬底的 ITO 薄膜上^[6],对柔性衬底 ITO 透明导电膜制备工艺参数的报道虽也较多^[7],但对在纺织材料衬底上制备的 ITO 薄膜的研究报道较少。本文在利用射频磁控溅射设备制备 ITO 薄膜的基础上,结合原子力显微镜,以期较为系统地分析研究溅射过程中各个工艺参数对 ITO 薄膜表面微观结构的影响。

1 实验

1.1 实验仪器

JZK-420B 高真空多功能磁控溅射设备 (沈阳聚智科技有限公司),配有射频电源和直流电源。其 JZ-RF600A 射频源,频率 13.56MHz,功率 6~500W 连续可调。

CSPM4000 型扫描探针显微镜 (中科院广州本原纳米仪器有限公司),集原子力显微镜 (AFM)、扫描隧道显微镜 (STM)、摩擦力学显微镜 (LFM) 于一身,并配有光学显微镜系统,以便于扫描时对样品扫描区域的定位,该仪器水平分辨率 0.26nm,垂直分辨率 0.01nm。

1.2 材料

基材:涤纶纺粘非织造布,规格为 60g/m²。将非织造布裁剪成 8cm×6cm 试样,放在丙酮溶液中净洗 5min,除去织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质后,放入温度调节为 50 的烘箱中烘干。靶材:纯度为 99.99% 的 ITO 靶 (50mm×3.5mm)。

1.3 实验方法

制备工艺 本磁控溅射设备采用水循环冷却装置来控制

*教育部科学技术研究重点项目 (项目编号:106089);生态纺织教育部重点实验室开放基金 (项目编号:KLETO613)

基材的温度,其目的是控制沉积温度,避免因高温而引起基材的变形和纳米 ITO 颗粒的扩散运动,以保证基材表面 ITO 功能膜的质量。为避免微粒物质落到基材上,采用靶材在下、基材在上的结构,由下向上溅射,同时沿磁控溅射靶轴向与基片之间的距离可以动态连续可调。由于低温磁控溅射技术具有低温高速、经济环保、简单可控的特点,因此可以用于在涤纶非织造布基材上实现纳米结构表面功能化,并且制备的薄膜牢度、强度高、性能稳定。

磁控溅射采用的基本工艺参数:靶材与基材距离 170mm,反应室抽至本底压强 5×10^{-4} Pa,工作气体为高纯氩气(99.999%),样品架旋转的恒定转速为 100r/m,以保证溅射出的 ITO 粒子能均匀分布在基材上。

原子力显微镜表征 CSPM4000 扫描探针显微镜在接触模式下对样品表面形貌进行扫描成像,选用的扫描器最大扫描范围 10000nm,扫描频率 1.5 Hz,在大气室温下对样品进行扫描。采用的探针型号为 CSC11,探针悬臂弹性系数为 1.0N/m,探针针尖的曲率半径小于 10nm。通过图像后处理软件对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 沉积时间对 ITO 薄膜微观结构的影响

工艺条件:保持溅射功率 150W、工作气压 1.0 Pa、氩气流量 20sccm 和基底室温 4 个条件不变,改变溅射时间(依次为 30min、60min 和 120min)来制备 ITO 薄膜。利用 AFM 扫描所得的 ITO 薄膜的表面形貌见图 1。

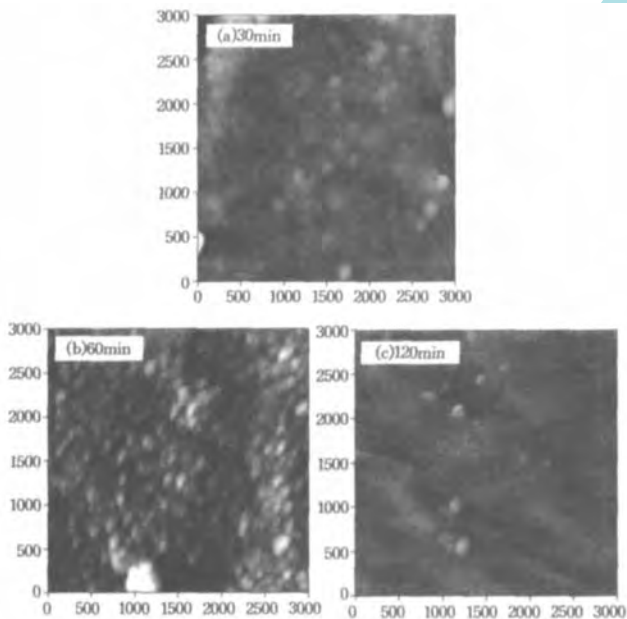


图 1 不同溅射时间下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

Fig.1 AFM images of ITO thin films under different sputtering time

从图 1 可明显看到,涤纶纤维表面沉积的 ITO 薄膜由微小的颗粒状物质聚集而成,且粒子大小较为均匀。随着沉积时间的延长,被溅射的靶原子明显增加,沉积到纤维表面的靶原子密度也随之增加,从而使得纤维表面镀层的空隙减少,薄膜的整体均匀性得到提高。

2.2 溅射功率对 ITO 薄膜微观结构的影响

工艺条件:保持工作气压 1Pa、溅射时间 30min、氧、氩气流量分别为 5sccm 和 20sccm,以及基底室温 4 个条件不变,改变溅射功率(依次为 100W、150W 和 200W)来制备 ITO 薄膜。ITO 薄膜的表面形貌见图 2。

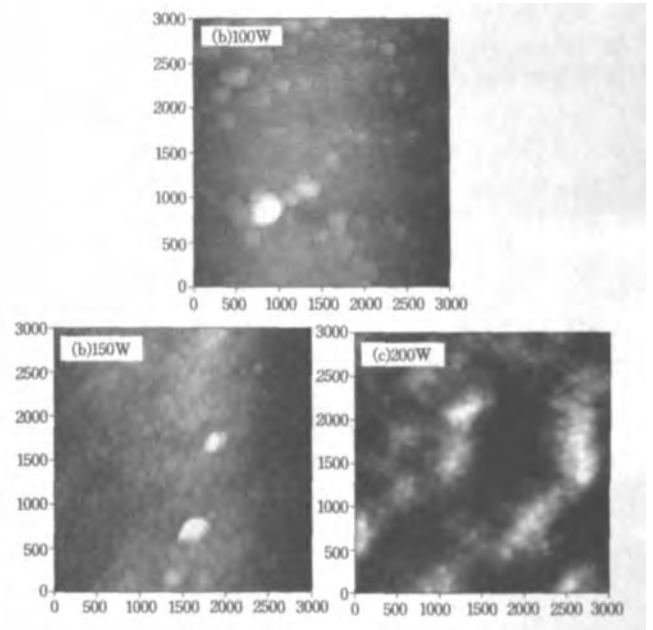


图 2 不同溅射功率下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

Fig.2 AFM images of ITO thin films under different sputtering power

利用 AFM 自带后处理软件对图 2 进行分析,所制备的 ITO 薄膜的颗粒平均直径依次为 34.6nm、52.2nm 和 80.1nm。由数据和形貌图分析可知,随着溅射功率的提高,单位时间内被溅射出的靶原子增加,粒子在纤维表面不断沉积、碰撞并产生了一定的团聚现象,最终导致颗粒尺寸的增大。

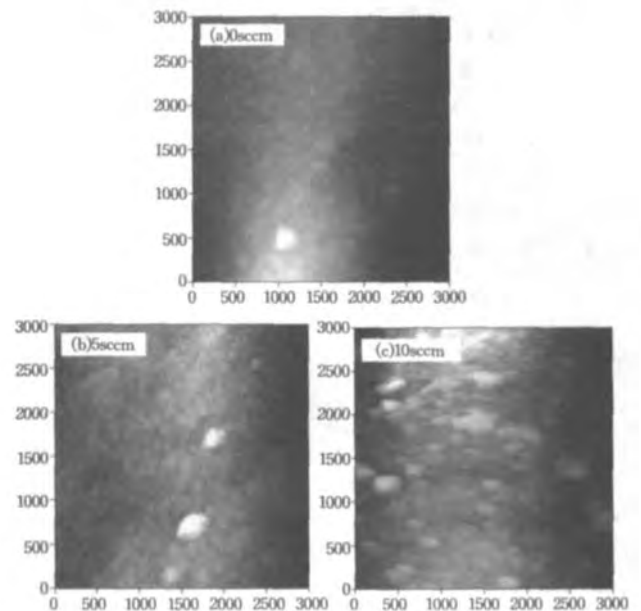


图 3 不同氧气流量条件下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

Fig.3 AFM images of ITO thin films under different oxygen flow

2.3 氧气流量对 ITO 薄膜微观结构的影响

工艺条件:保持工作气压 1Pa、溅射时间 30 min、溅射功率 150W、氩气流量 20sccm 和基底室温 4 个条件不变,改变氧气流量(依次为 0sccm、5sccm 和 10sccm)来制备 ITO 薄膜。ITO 薄膜的表面形貌见图 3。

图 3 很清晰地显现了改变氧气流量大小后 ITO 颗粒在涤纶纤维表面分布的微观形貌。通过 AFM 的后处理软件分析可知,颗粒尺寸的平均直径依次为 50.4nm、52.2nm 和 73.8nm。可以看出,氧气流量越大,薄膜的结晶程度越高、越好,晶粒尺寸越大。这是由于氧气流量越高,薄膜的缺陷浓度越低,容易生成完整的 In_2O_3 晶体结构^[8]。

2.4 气体压力对 ITO 薄膜微观结构的影响

工艺条件:保持溅射功率 100W、溅射时间 30 min、氧气流量 10sccm、氩气流量 20sccm 和基底室温这 4 个条件不变,改变工作气压(依次为 0.5Pa、1Pa 和 2Pa)来制备 ITO 薄膜样品。ITO 薄膜的表面形貌见图 4。

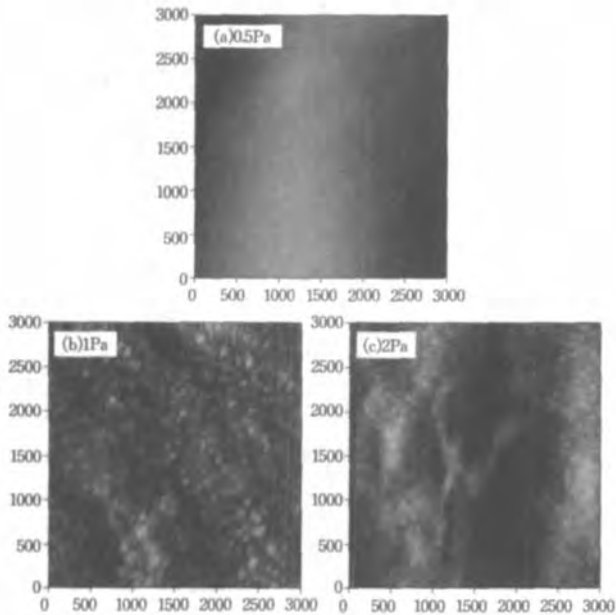


图 4 不同气体压力下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

Fig. 4 AFM images of ITO thin films under different gas pressure

图 4 反映了在其他工艺参数不变的情况下,只改变气体压力对 ITO 薄膜的微观结构的影响。从图中可以看出,随着气体压力的增加,涤纶表面 ITO 薄膜的均匀性、连续性降低。这主要是由于气体压力的增加使被溅射出的靶原子增多,而靶原子的增加又导致其相互碰撞的几率增大,从而使放电空间带电粒子的自由程减短,溅射出来的 ITO 粒子的动能减小,最终导致原子表面迁移率降低,团聚的生长受到了限制,薄膜表面也变得不均匀不连续。

2.5 基底温度对 ITO 薄膜微观结构的影响

工艺条件:保持溅射功率 100W、溅射时间 30min、氧气流量 5sccm、氩气流量 20sccm 和工作气压 1Pa 不变,改变基底温度(室温、100 和 200)来制备 ITO 薄膜样品。ITO 薄膜的表面形貌见图 5。图 5 反映了这样一个现象:随着基底温度的增加,涤纶纤维表面的 ITO 纳米颗粒由最初的清晰、均匀沉积分布逐渐转变为模糊、凹凸不平的分布。这是由于随着基底温度的升高,ITO 粒子的动能得到提高,致使其扩散到了薄膜/基材界面,

进而产生了向纤维内部迁移的现象,最终导致薄膜表面的凹凸不平,连续性下降。

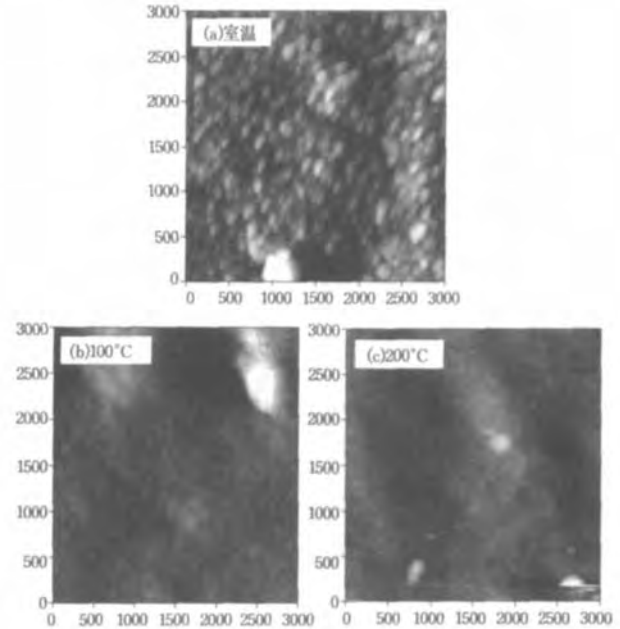


图 5 不同基底温度下制备 ITO 薄膜的 AFM 图

Fig. 5 AFM images of ITO thin films under different substrate temperatures

3 结论

本文系统研究了采用射频磁控溅射法在涤纶非织造布表面构建 ITO 透明导电薄膜的工艺参数对薄膜表面微观结构的影响。分析结果表明:沉积时间的长短、工作气体压力的大小对成膜的均匀性有很大影响;较高的射频溅射功率将导致纳米颗粒因团聚而增大;而氧气流量的大小则影响着颗粒结晶程度的好坏和晶粒尺寸的大小;基底温度的升高会导致 ITO 颗粒产生热迁移现象。

参考文献

- 1 李世涛,乔学亮,陈建国,等.磁控溅射制备增透 ITO 薄膜及其性能研究[J].光电工程,2005,32(11):20
- 2 李家亮,姜洪义,牛金叶,等.透明导电氧化物薄膜的研究现状及展望[J].现代技术陶瓷,2006,27(1):19
- 3 Seung-Ik Jum, Timothy E Mcknight, Michael L Simpson, et al. A statistical parameter study of indium tin oxide thin films deposited by radio-frequency sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(1): 59
- 4 Ja Eun Song, et al. Preparation of indium tin oxide nanoparticles and their application to near IR-reflective film[J]. Current Appl Phys, 2006, 6(4): 791
- 5 辛荣生,林钰.工艺条件对直流磁控溅射沉积 ITO 薄膜光电特性的影响[J].稀有金属,2005,29(6):931
- 6 杨田林,韩圣浩,高绪团.溅射氩分压对 ITO 透明导电薄膜光电特性的影响[J].光电子技术,2003,23(2):78
- 7 马瑾,赵俊卿,叶丽娜,等.柔性衬底 ITO 导电膜的低温制备及特性研究[J].半导体光电,1999,20(6):46
- 8 夏冬林,杨晟,王树林,等. ITO 薄膜直流反应磁控溅射制备及性能研究[J].材料导报,2005,19(11):113