

非织造布表面反应溅射沉积 ZnO 薄膜及其结构与性能分析*

俞亮燕, 魏取福, 汪莹莹, 李 琪

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 实验采用低温直流磁控溅射技术, 经 O_2 和 Zn 在真空腔内反应, 在涤纶纺粘非织造布表面沉积 ZnO 功能性纳米薄膜。运用能量散射 X 射线能谱仪(EDX)分析样品镀层前后元素组成的变化及其含量, 并利用原子力显微镜(AFM)分析纳米结构表面镀层的形貌及其与直流溅射工艺参数的关系。分析表明: ZnO 颗粒尺寸在一定范围内随氧氩比的增大而增大, 氧氩比为 20sccm : 20sccm 时较合适; 溅射功率和镀膜厚度的增加均使 ZnO 颗粒尺寸增大, 溅射功率过大会导致 ZnO 颗粒发生畸变; 溅射压强增加颗粒直径则是先增大后减小, 同时压强增大颗粒均匀性和取向性变差。利用织物感应式静电测试仪测试镀层前后织物的抗静电性能, 发现经镀层后非织造布的抗静电性能得到了显著的改善, 而且随着膜厚的增加抗静电性能提高也很明显。

关键词 ZnO 颗粒 薄膜 溅射 AFM 形貌 EDX 抗静电性

中图分类号: TB34

文献标识码: A

Deposition of ZnO Thin Film on Nonwovens by Reactive Sputtering and Analysis of Its Microstructures and Performances

YU Liangyan, WEI Qufu, WANG Yingying, LI Qi

(Key Laboratory of Eco-textiles Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The ZnO(zinc oxide) functional thin films are deposited on PET(polyester)spunbonded nonwovens by DC(direct current) magnetron sputtering, through the reaction of Zn target and O_2 in the vacuum chamber. EDX (Energy Dispersive X-ray Detector) is used to analyze the chemical elements of the samples before and after the ZnO deposition. Then AFM (Atomic Force Microscope) is used to characterize the microstructures of ZnO thin films and analyze the relations between the films' topographies and the parameters of the DC sputtering. The results indicate that the sizes of the ZnO nanoparticles increase as the ratio of oxygen to argon increases in the certain range. The preferable ratio is 20sccm to 20sccm. It is also found that the increases in the sputtering power and the deposition thickness both lead to the increase in the sizes of the nanoparticles, but too high power results in deformation of the nanoparticles deposited. The increase in gas pressure causes the increase in the diameters of ZnO particles initially, and then results in the decrease in sizes of the nanoparticles and affects the uniformity and the orientation of the nanoparticles. The fabrics before and after sputtering coatings are further examined by anti-static test. The results show that the anti-static function of the samples after sputtering is significantly improved, and the anti-static function is also obviously improved as the increase in the deposition thickness.

Key words ZnO, grains, thin film, sputtering, AFM, topography, EDX, anti-static function

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末诞生和发展起来的, 并迅速扩展到包括纺织业在内的各个领域。纳米材料结构单元的尺寸介于 0.1~100nm 范围之间^[1]。此时材料的表面结构和晶体结构发生变化, 出现了普通大颗粒不具备的特性: 表面和界面效应、小尺寸效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应, 使得纳米材料在力、光、电磁、输运、催化等方面与常规材料有显著差异, 从而使其具有广阔的应用前景^[2]。

ZnO 是一种新型的 II-VI 族宽禁带氧化物半导体材料, 为六方纤锌矿结构。ZnO 薄膜, 特别是 C 轴取向的 ZnO 薄膜, 具有优异的结构、光学和电学特性^[3]。ZnO 具有很大的激子束缚能

(60meV)、很高的热稳定性和较强的抗辐射损伤能力, 无毒, 原料易得廉价, 薄膜外延生长要求的温度较低。这些优异特性使得 ZnO 薄膜在表面声波器件、压电器件、太阳能电池、气敏湿敏传感器等诸多领域得到应用。因此对 ZnO 薄膜的研究具有重大的意义^[4,5]。制备出 C 轴择优取向、结晶质量好的 ZnO 薄膜是获得光电性能良好 ZnO 薄膜材料的关键。

目前多种薄膜制备方法, 如磁控溅射、喷雾热分解、脉冲激光沉积、分子束外延、金属有机物化学气相沉积、溶胶-凝胶法等, 都可用于 ZnO 薄膜的制备, 并可调控薄膜的性能和参数^[6,7]。磁控溅射是近年来出现的一种较新和较优异的方法。

* 教育部科学技术研究重点项目(106089); 新世纪优秀人才计划(NCET-06-0485)资助

俞亮燕: 女, 1983 年生, 硕士生 E-mail: zjzjcwya@163.com 魏取福: 通讯作者, 教授, 博导 E-mail: qfwei@jiangnan.edu.cn

本文采用直流磁控溅射法通过真空腔内 Zn 和 O₂ 的反应在柔性的非织造布表面生长 ZnO 薄膜。此法具有沉积速率高,反应衬底温度低,能有效抑制固相扩散,薄膜与衬底之间界面陡峭结合牢固等优点^[8]。同时,对于反应磁控溅射的氧化锌膜,由于磁控溅射沉积时粒子获得的能量大,因此粒子的动能很大,氧化比较充分,晶体结构较完整,点缺陷少,薄膜致密性好^[9]。

1 实验

1.1 实验材料

基材:涤纶纺粘非织造布,规格为 100(±15%)g/m²。

将非织造布裁剪成约 6.5cm×6.5cm 的试样,放入约 250ml 的丙酮溶液中浸洗约 30min,以较好地去除非织造布表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后用清水清洗,再用蒸馏水漂洗干净。最后放入 60℃ 的烘箱中 10min 将试样烘干,装入样品袋后放入干燥皿中待用。

靶材:采用纯度为 99.99% 的 Zn 靶(50mm×4mm)。

1.2 薄膜制备

使用沈阳聚智科技有限公司生产的 JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备,配有射频和直流电源。本实验组使用直流电源来制备 ZnO 薄膜,最大输出电压和输出电流分别为 DC700V 和 DC1.5A,最大输出功率 1000W;真空系统采用分子泵系统。

实验中的一些基础参数设置为:本底真空度 1.3×10^{-3} Pa,靶基距 170mm,反应气体 O₂,溅射气体 Ar,均为 99.999% 的高纯气体。

沉积时采用水循环冷却装置冷却基材、靶材和分子泵,避免因高温而引起基材的变形和溅射出来的纳米颗粒的扩散运动;为避免杂质颗粒落到基材表面,采用由下向上的溅射方式,即基材在上、靶材在下的结构;为保证纳米 ZnO 薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空度,为使 ZnO 粒子能均匀沉积在基材上,驱动样品架的电机以约 100r/min 的恒定转速旋转;溅射厚度由膜厚仪监测控制。

实验中的 4 个重要实验工艺参数(氧氩比、溅射功率、溅射压强和镀膜厚度)相互间存在一些关系,在实验过程中可以调节其数值以形成比较。

1.3 样品元素组成的分析

使用日本岛津能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-700,采用基于能量色散型 X 射线荧光光谱的“快速筛选”为中心的分析方法,可对固体、粉末、液体等物体中所含的元素 11Na-92U 无损、快速、精确地进行定量和定性分析。

1.4 薄膜微观结构分析

使用中科院广州本原纳米仪器有限公司的 CSPM4000 型扫描探针显微镜(SPM)。在本实验中我们使用的是原子力显微镜(AFM)进行对试样表面微观结构的扫描。同时,该设备还配套有用于颗粒尺寸等分析的 Imager 后处理软件及对扫描过程进行监控的光学显微镜系统。

实验采用接触模式进行扫描,扫描器扫描范围 21000nm×21000nm,横向分辨率 0.26nm,垂直分辨率 0.01nm,探针型号 CSC11,探针悬臂弹性系数 0.35N/m。

1.5 抗静电性能测试

使用的是温州大荣纺织仪器有限公司生产的 YG(B)342D

型织物感应式静电测定仪,适用于测定纤维、纱线、织物或各种板状制成品的静电性能。实验主要是利用给定的高压电场,对织物定时间放电,使织物感应静电,从而进行静电电量大小、静电电压衰减半衰期、静电残留量的检测,以显示被测织物的带静电性能。

本实验主要参数设置(参考国标 FZ/T01042-1996《纺织材料静电性能、静电电压半衰期的测定》和 BG/T12703-91《纺织品静电测试方法》):放电电极距试样表面 20mm,探头距试样表面 15mm;试样转速速度:1500r/min;试加高压 10kV;高压放电时间 30s;试样尺寸:60mm×80mm(3组)。

2 实验结果与分析

2.1 EDX 分析样品元素组成

将 EDX 实验得到的数据和图片进行分析,结果见表 1。由表 1 可以看出(表中 Ti 等其他物质是实验需要带入的一些杂质,不计入分析中):(1)未经镀层处理的原样(纺粘非织造布)只含有 C、H、O 元素,符合涤纶的元素组成;(2)对于镀层为 70nm、100nm 和 150nm 的试样,除了含有 C、H、O 主要元素外,还有 Zn 元素,且 Zn 元素的含量随着膜厚的增加而增加。

表 1 EDX 分析所得试样的元素组成及其含量

元素含量/%	原样	镀层 70nm 时	镀层 100nm 时	镀层 150nm 时
存在元素				
C、H、O	99.630	99.226	98.989	98.915
Zn	-	0.570	0.694	0.779
Ti 等其他物质	0.370	0.204	0.317	0.306

2.2 薄膜表面微观形貌的 AFM 分析

对实验后的多块试样(包括原样)进行原子力显微镜扫描,由于镀膜时使用不同的工艺参数,扫描不同的试样得到不同的表面形貌图,从而分析镀膜时工艺参数(氧氩比、溅射功率、溅射压强、镀膜厚度等)对薄膜表面形貌的影响,得出一些规律。

2.2.1 镀膜前后试样表面微观结构比较

对未镀层原样和镀有 ZnO 纳米结构层的试样的表面形貌图进行比较,如图 1 所示。

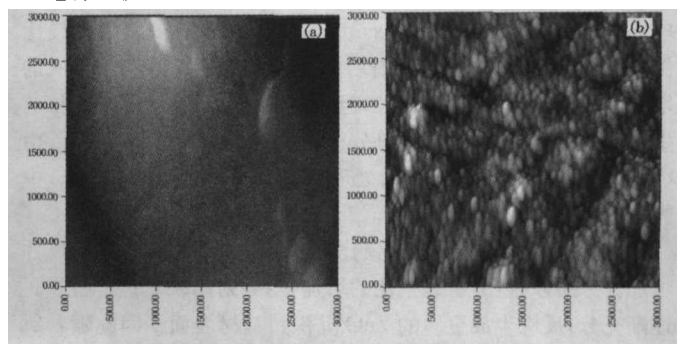


图 1 镀膜前后试样表面 AFM 形貌图

Fig. 1 AFM topography images of the samples' surface before and after sputtering

由图 1 可以清楚看到:未经镀层的涤纶纺粘非织造布纤维表面比较光滑,图中零星分布的一些大小不均的颗粒可能是附

着在纤维表面的灰尘等杂质。而经 ZnO 纳米镀层的试样纤维表面均匀分布满了溅射沉积在纤维表面的 ZnO 纳米颗粒,颗粒大小比较均匀。

2.2.2 氧氩比对试样表面 ZnO 纳米镀层微观结构的影响

分两种情况:①氧氩比递增,但是氧气比例较小于氩气比例。如图 2 所示,在溅射功率 30W,溅射压强 1Pa,溅射厚度 100nm,氧氩比分别为(a)10sccm : 40sccm(0.25)、(b)10sccm : 30sccm(0.33)和(c)20sccm : 50sccm(0.4)时随着氧分压的增大,薄膜晶粒尺寸变大,但晶粒的形貌普遍较差,颗粒较模糊且产生一定的变形。由 CSPM4000 配备的 Imager 后处理软件分析得:图 2(a)~(c)中颗粒的平均直径分别为 27.6nm、38.3nm 和 56.4nm。

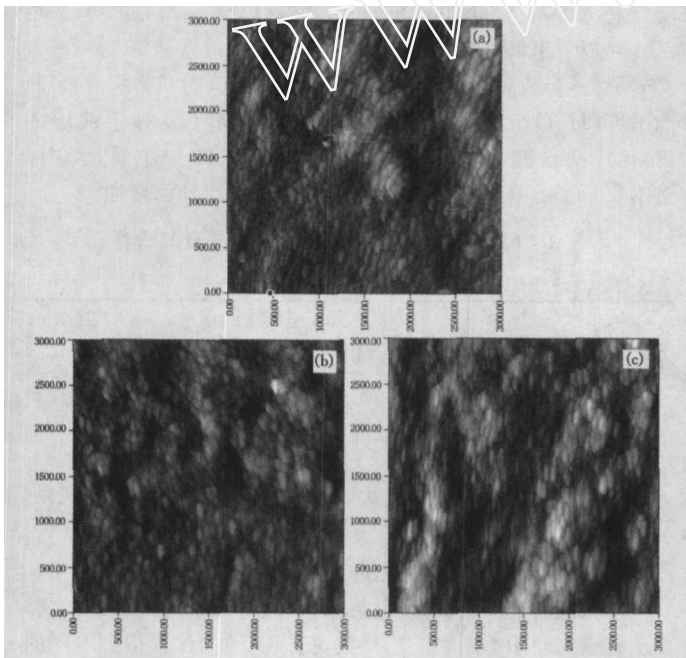


图 2 不同氧氩比下的表面 AFM 形貌图(氧氩比小)
Fig.2 AFM topography images under different ratio of O₂ to Ar(low ratio)

②图 3 为溅射功率 50W,溅射压强 1Pa,溅射厚度 100nm,氧氩比分别为(a)20sccm : 20sccm(1 : 1)、(b)30sccm : 20sccm(1.5 : 1)和(c)40sccm : 20sccm(2 : 1),氧分压递增,且氧气比例大于等于氩气比例,经扫描后的表面形貌图。随着氧分压的增大,薄膜晶粒尺寸不断增大,但是在氧含量较高情况下晶粒的生长取向性和均匀性变差,氧分压过大时晶粒开始畸变^[10]。由 CSPM4000 配备的 Imager 后处理软件分析得:图 3(a)~(c)中颗粒的平均直径分别为 30nm、35.2nm 和 42.6nm。

综合①、②可得:随着氧氩比的增大,生长的 ZnO 晶粒尺寸增加。分析原因:随着氧氩比的增加,与溅射出来 Zn 反应的 O₂ 逐渐充分,反应生成更多的 ZnO 沉积到基材表面。因此随着氧氩比的增加,薄膜的结晶质量提高,颗粒均匀性和取向性变好,颗粒也变得清晰。但是氧氩比太大又会使过多的氧停留在晶界上,造成氧空位,使薄膜的结晶质量下降,晶粒发生畸变^[11]。在本实验中采用氧氩比 1 : 1 的情况较好,因此后续实验可选用该氧氩比。

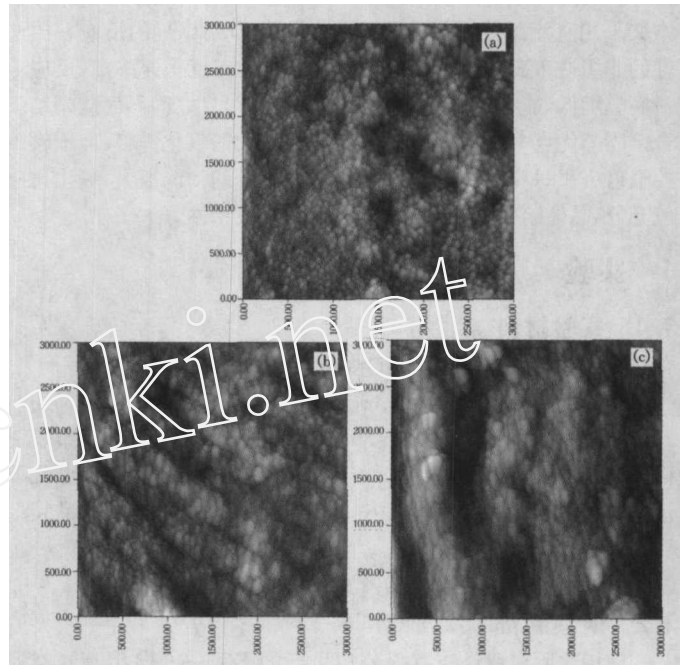


图 3 不同氧氩比下的表面 AFM 形貌图(氧氩比高)
Fig.3 AFM topography images under different ratio of O₂ to Ar(high ratio)

2.2.3 溅射功率对试样表面 ZnO 纳米镀层微观结构的影响

图 4 为采用氧氩比 20 : 20,溅射压强 1Pa,镀膜厚度 100nm,直流源的溅射功率分别调为(a)40W、(b)50W 和(c)60W,经扫描后的表面形貌图。

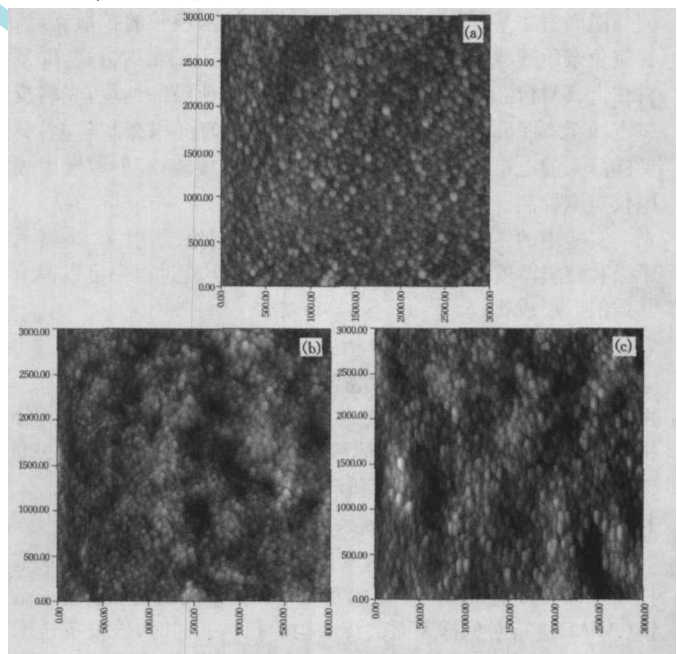


图 4 不同溅射功率的表面 AFM 形貌图
Fig.4 AFM topography images under different sputtering power

由图 4 可看出,ZnO 颗粒分散的均匀度随溅射功率的变化而变化,40W 时颗粒分布最均匀;随着溅射功率的增大,ZnO 纳米颗粒的尺度增加。使用 CSPM4000 配备的 Imager 后处理软件分析得功率为 40W、50W 和 60W 时颗粒的平均直径分别为

28.1nm、30nm 和 30.9nm。

这是因为随着溅射功率的增加,产生两方面影响:从 Zn 靶溅射出来的 Zn 的动能增加;各个时刻同时溅射出来的粒子数目增加。前者使得从溅射到沉积所需时间缩短;后者使得粒子之间在沉积前直接碰撞团聚几率增大,或者也会使沉积到纤维表面同一点上的原子和分子数目增加。这两种情况都使得同一时间内原子和分子的表面迁移量加大,沉积到纤维表面同一点上的原子和分子数目增加,从而使形成的 ZnO 纳米颗粒增大。

2.2.4 溅射压强对试样表面 ZnO 纳米镀层微观结构的影响

图 5 为采用氧氮比 20:20,溅射功率 50W,溅射厚度 100nm,溅射压强分别为(a)0.5Pa、(b)1Pa 和(c)2Pa,经扫描后的表面形貌图。

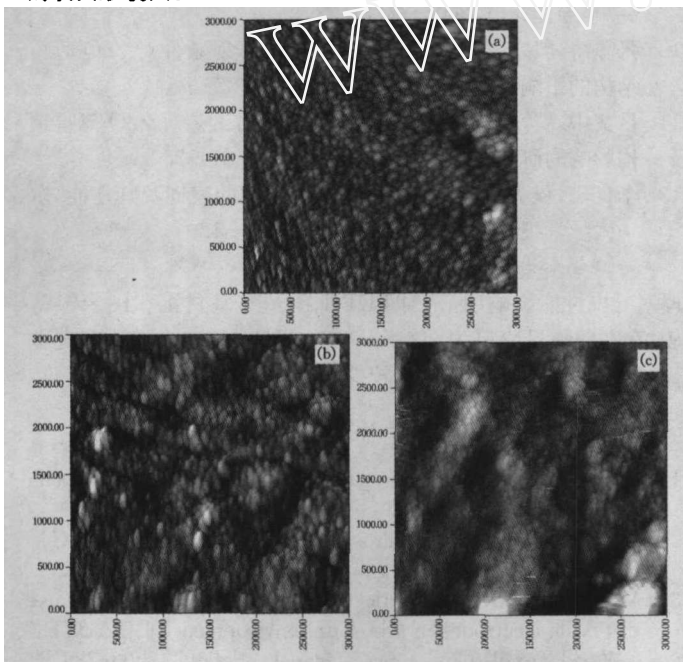


图 5 不同溅射压强下的表面 AFM 形貌图

Fig. 5 AFM topography images under different gas pressure

如图 5 所示,在压强较小的范围内,随着压强增大晶粒尺寸逐渐增大,膜的均匀性都很好,致密性增加。这是因为此时增大压强相当于增加真空腔中氧气含量,使得与溅射出来的 Zn 反应的氧气逐渐充分,反应生成 ZnO 的数目增加,因而沉积的 ZnO 晶粒的尺寸增加。当压强达到一定值后继续增大晶粒尺寸又逐渐减小,这是因为一方面放电空间用来轰击靶材的带电粒子的自由程缩短,使得溅射出来的粒子动能减小,粒子从溅射、反应到沉积所需时间延长,单位时间内纤维表面沉积的 ZnO 的分子或原子数目就减少;另一方面压强太高时,溅射粒子在沉积到基片过程中与氩原子氧原子多次碰撞而损失较多的能量,因而降低了薄膜的沉积速率,且溅射粒子到达纤维表面的几率也降低。从图中还可看见,当压强过大时晶粒发生畸变。

2.2.5 镀膜厚度对试样表面 ZnO 纳米镀层微观结构的影响

图 6 为采用氧氮比 20:20,功率 50W,压强 1Pa,膜厚分别为(a)70nm、(b)100nm 和(c)150nm,经扫描后的表面形貌图。随着膜厚增加,薄膜晶粒尺寸变大,膜均匀性致密性都变好。这

是因为相同条件下,镀膜厚度越大溅射所需时间越长,从靶中溅射出的原子和分子数目增多,经反应后沉积到纤维表面同一点上的原子和分子数目就增加,形成原子和分子团簇的粒子(晶粒)就会越大,同时团簇密度也增加,因而非织造布纤维表面沉积的 ZnO 纳米晶粒越来越大也越来越密集。图 6(a)~(c)中的颗粒直径分别为 26.5nm、30nm 和 36.6nm。

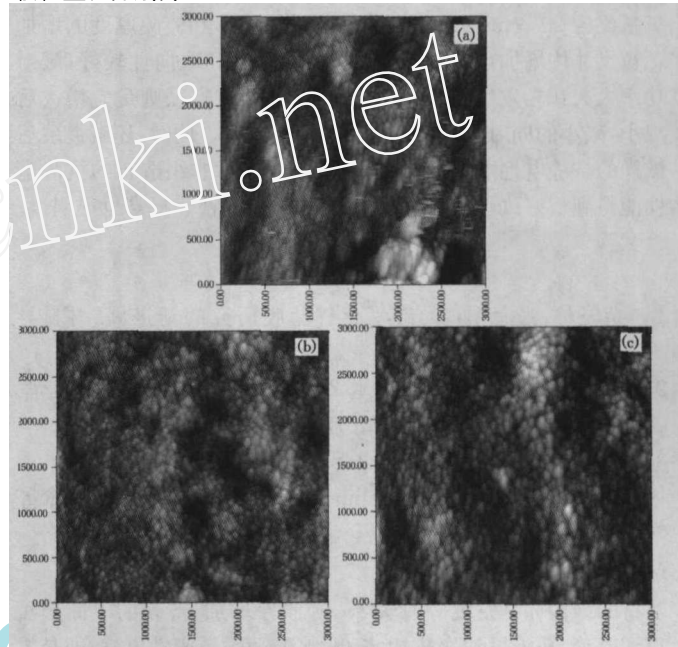


图 6 不同镀膜厚度下的表面 AFM 形貌图

Fig. 6 AFM topography images under different deposition thickness

2.3 试样抗静电性能分析

本实验采用国家标准设定所有参数,实际温度 25℃,相对湿度 40%。未经镀层的原样和镀层后试样均进行 3 次实验,所得数值取平均值,结果见表 2。

表 2 试样抗静电性能的分析结果

Table 2 Results of the anti-static tests

	峰值电压/V	静电电压/V	半衰期时间/s
原样	2600	2637	99.9
镀层 100nm 样品	4080	4090	9.55
镀层 150nm 样品	3740	3780	2.72

参考国家标准 FZ/T01042-1996《纺织材料静电性能、静电电压半衰期的测定》和 BG/T12703-91《纺织品静电测试方法》可知:静电电压是指试样上积聚的相对稳定电荷所产生的对地电位;半衰期是指试样上静电电压衰减至 1/2 所需要的时间。因此,静电电荷半衰期越短,说明试样中和表面电荷能力越强,即抗静电性越好。

从表 2 可以看到,与原样相比,经过镀层试样的半衰期时间大大缩短,表明抗静电性能大大提高了;且随着镀膜厚度的增加半衰期下降很明显,说明抗静电性能随膜厚增加而显著提高。这是由纳米 ZnO 本身结构造成的:由于 ZnO 的六角密堆纤锌矿极性结构,常温下本征缺陷的存在和填隙 Zn 离子的电离,使它具有 N 型电子导电,其晶粒电阻非常小,在室温下或更低温度下就能导电。当给样品施加高压时,ZnO 不但能阻止静电荷的产生,同时还能对其进行快速溢散,达到非常优异的抗静电效

果^[12]。

3 结论

本文主要研究了在柔性非织造布表面使用直流源磁控溅射反应制备 ZnO 纳米结构薄膜的方法及其工艺参数对薄膜质量的影响;在一定范围内氧氩比增大 ZnO 颗粒尺寸增大,较好的氧氩比为 20sccm : 20sccm(1 : 1);溅射功率和镀膜厚度的增加颗粒尺寸均增加,功率 40W 时颗粒均匀性和取向性较好,溅射功率太大颗粒发生畸变;溅射压强增加颗粒直径则是先增大后减小,减小的同时颗粒均匀性和取向性变差。同时,还就镀层后试样的抗静电性能进行分析,发现经镀层后非织造布的抗静电性能得到很好改善,且随着膜厚增加抗静电性能提高也很明显。

参考文献

- 1 贾晓林,张海军,译伟. 氧化锌薄膜研究的新进展. 材料导报,2003,17(专辑 1):207
- 2 宋淑芳,李健,季乘厚. 纳米 ZnO 薄膜的制备. 内蒙古大学学报(自然科学版),2001,32(5):504
- 3 Amit Kumar Chawla, et al. Structural and optical characterization of ZnO nanocrystalline films deposited by sputtering.

- Optical Mater,2007,29(8):995
- 4 赵玉岭. ZnO 薄膜的制备和研究进展. 信阳师范学院学报(自然科学版),2005,18(3):73
- 5 吕建国,叶志镇,陈汉鸿,等. 直流反应磁控溅射生长 p 型 ZnO 薄膜及其特性的研究. 真空科学与技术,2003,23(1):5
- 6 汪雷. ZnO 薄膜生长技术的最新进展研究. 材料导报,2002,16(9):33
- 7 Zhang Ziyu, et al. Deep ultraviolet emission of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering at changing substrate temperature[J]. J Crystal Growth,2006,290(2): 341
- 8 汪雷. 直流磁控溅射 ZnO 薄膜的结构和室温 PL 谱研究. 材料科学与工程,2002,20(3):425
- 9 李琳,季振国,张亚红,等. 氧化锌薄膜紫外光电导机理研究. 半导体光电,2006,27(1):52
- 10 张源涛,殷宗友,杨树人,等. RF 磁控溅射条件对 ZnO 薄膜结构的影响. 光子学报,2002, 31(Z2):327
- 11 吕文中,贾小龙,何笑明. 直流磁控溅射工艺对 ZnO 薄膜结构影响的研究. 人工晶体学报,2004, 33(1):35
- 12 李良飞,侯大寅. 溅射沉积纳米 ZnO 膜的表征及其性能. 东华大学学报(自然科学版),2007,33(1): 120

(上接第 93 页)

基材的结构和平整度等有关^[12],随膜厚增加,薄膜的表面形貌得到改善,缺陷得到弥补,生长更均匀,薄膜致密性更好,即晶界对载流子散射作用减弱导致迁移率提高,从而使电阻率降低;而随膜厚进一步增加,薄膜电阻率稍有增加,这是由于薄膜厚度增加,在膜生长过程中,纳米银颗粒部分发生团聚、薄膜颗粒的均匀性与大小均影响电阻率,主要由于其表面缺陷增多所致。

表 3 不同厚度纳米银薄膜的方块电阻

Table 3 Square resistances of silver film with different thicknesses

薄膜厚度/nm	25	50	75	100	200	300	400	500
平均值/(R _□ /mΩ)	/	1531	642	455	154	102	78	64
电阻率/(10 ⁻³ Ω·cm)	/	76.6	48.2	45.5	30.8	30.6	31.2	32

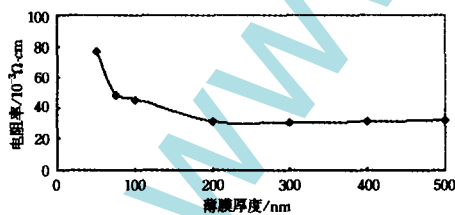


图 2 薄膜厚度与薄膜电阻率的关系

Fig. 2 The relationship between electrical conductivity and film thickness

3 结论

采用磁控溅射法在 PET 非织造布上制备了不同厚度的纳米结构 Ag 薄膜,表面形貌随膜厚的增加有显著变化,这主要是由基材结构及其薄膜生长阶段的等离子体环境不同所导致。膜

厚对导电性能影响明显,对 PET 非织造布基材沉积纳米银薄膜,存在的临界膜厚为 300 nm,在临界膜厚处,薄膜致密度更高,生长更为均匀,薄膜缺陷较少,同时,电阻率达到最小。

参考文献

- 1 Banchi L. New trends in technical textiles [J]. Rivista Della Technologie, 2001,3:62
- 2 Locher I, Kirstein T, Tröster G. Electronic Textiles [C]. Proc. ICEWES Conference, Cottbus, Germany, 2002. 25
- 3 Van Langenhove L, Hertleer C, Catrysse M, et al. The use of textile electrodes in a hospital environment [C]. AUTEX - World Textile Conference, Gdansk, Poland, 2003. 286
- 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
- 5 Gould P. Textiles gain intelligence [J]. Materials Today, 2003,6(10):38
- 6 Dowling D P,Donnelly K. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates [J]. The Solid Films,2001, 389-399: 602
- 7 Sant S B. Morphology of novel anti-microbial silver films deposited by magnetron sputtering [J]. Scr Mater, 1999,4 (12):1333
- 8 Jiang S Q, et al. Chemical silver plating and its application to textile [J]. J Appl Polym Sci, 2005,96:919
- 9 赵锡钦. 溅射镀膜技术的应用[J]. 电子机械工程,1999,79 (3):58
- 10 王力衡. 薄膜技术[M]. 北京:清华大学出版社,1991. 55
- 11 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
- 12 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,2006,9:14