

文章编号: 0253-9721(2006)09-0014-04

# 磁控溅射法制备纳米 Ag 薄膜的 AFM 分析和导电性能

洪剑寒, 王鸿博, 魏取福, 高卫东

(江南大学 生态纺织科学与技术教育部重点实验室, 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纳米 Ag 薄膜, 用原子力扫描显微镜(AFM)分析溅射功率、溅射真空室气压等工艺参数对纳米 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, 在室温下, 随着溅射功率增加, 纳米 Ag 薄膜 Ag 粒子尺寸增大, 功率为 120 W 时, 薄膜导电性能最好; 随着反应气体压强增加, Ag 粒子直径变小, 薄膜的导电性能变差。

**关键词** 磁控溅射; 纳米结构; AFM; Ag 薄膜; 导电性能

中图分类号: TS174 文献标识码: A

## AFM analysis and conductivity of nano-structured silver film deposited by magnetron sputtering

HONG Jian-han, WANG Hong-bo, WEI Qu-fu, GAO Wei-dong

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

**Abstract** PET spun-bonded nonwoven fabric deposited with nano-structured silver thin film was prepared 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 was analyzed by AFM(atomic force microscope). The relation between sputtering parameters and the conductivity of the nano-structured silver thin films was also investigated. It showed that the increase in sputtering power resulted in the increase in the dimension of silver particles of the thin film. The best conductivity was achieved at the power of 120 W. Contrarily, the dimension of silver particle and the conductivity of thin films decreased as argon's pressure increasing.

**Key words** magnetron sputtering; nano-structure; AFM; silver thin film; conductivity

以纺织材料作为基材的纳米 Ag 薄膜是一种理想的功能材料, 可用于开发太阳能电池、电磁波屏蔽纺织品和纤维传感器、抗菌材料等<sup>[1-5]</sup>。目前制备 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 Ag 薄膜, 该制备方法工艺简单易行, 但制备出来的薄膜不够均匀致密, 附着力差, 膜层易脱落, 难以适应长期、循环应用。化学镀层技术<sup>[6]</sup>也被用来在纺织材料表面沉积银镀层, 由于化学镀层在反应液中进行, 会产生加工污染。而用磁控溅射法制备的薄膜, 膜层结构均匀致密, 性能优良, 薄膜与基底材料附着牢固, 因此在

导电、抗静电、抗反射涂层、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以金属、玻璃、陶瓷以及 PET 薄膜等作为基材, 在机械、电子和陶瓷等领域已得到越来越广泛的应用<sup>[7]</sup>, 而采用纺织材料作为基材的研究极少, 对纺织材料表面功能化的报道也较少。

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很大影响。纳米薄膜中, 纳米粒子尺寸和薄膜厚度对其导电性能的影响较大。本文着重对磁控溅射法中溅射功率、溅射压强等参数对纳米 Ag 薄膜粒子

收稿日期: 2005-10-18 修回日期: 2006-04-24

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目资助(106089)

作者简介: 洪剑寒(1982-), 男, 硕士生。主要研究方向为纺织材料的功能整理。

尺寸的影响进行了 AFM 表征分析,并给出了气体压强、溅射功率对纳米粒子尺寸的影响规律,同时研究了磁控溅射工艺参数与薄膜导电性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

选用 PET 纺粘非织造布 ( $100 \text{ g/m}^2$ ) 为溅射 Ag 薄膜的基材,样品大小为  $2.3 \text{ cm} \times 7.3 \text{ cm}$ 。

### 1.2 仪器

Ag 薄膜沉积装置选用 JZCK-420B 型高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),频源频率  $13.56 \text{ MHz}$ ,最大功率  $300 \text{ W}$ ;Ag 薄膜的 AFM 分析在 CSPM4000 型原子力显微镜上进行(广州本原科技有限公司),扫描模式为接触式,仪器水平分辨率为  $0.1 \text{ nm}$ ,垂直分辨率为  $0.01 \text{ nm}$ ;薄膜面电阻率的测量采用 SX1934 型数字式四探针测量仪(苏州百神科技有限公司)。

### 1.3 方法

样品制备采用高纯 Ag ( $99.99\%$ ) 为靶材,靶材与基材之间的距离为  $70 \text{ mm}$ 。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  $0.5 \text{ mPa}$ ,然后充入反应气体高纯氩气 ( $99.99\%$ )。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上,实验过程中,样品架以  $100 \text{ r/min}$  的转速旋转。在测量电阻时,沿样品纵向分别取  $1, 2, 3 \text{ cm}$ ,用万用表测量两点间的电阻值。为消除因纺织品表面不平整所带来的测量误差,测量 5 次取其平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 溅射功率的影响

#### 2.1.1 对纳米 Ag 薄膜粒径的影响

在反应室内气体压强不变的条件下,改变射频源的溅射功率,分别设定溅射功率为  $80, 120, 160 \text{ W}$ ,通过膜厚仪控制制取厚度均为  $50 \text{ nm}$  的薄膜。图 1 为在不同溅射功率下制备的 Ag 薄膜的 AFM 图像,从图 1 看出,Ag 薄膜由颗粒状粒子组成,粒子的大小较好的均匀性,在扫描范围内仅有少量的尺寸较小的团聚。Ag 颗粒都均匀的覆盖在基底表面,粒子间隙较小,分布较均匀,这表明溅射制得的 Ag 薄膜属于致密薄膜,同时还可发现随着溅射功率的

增加,Ag 粒子的形貌与粒径发生明显变化。通过 AFM 设备上的软件系统分析得到功率与粒径大小的关系,见表 1。表 1 结果表明,随着溅射功率的增加,颗粒直径随之增加。这是由于较高的溅射功率导致较高的溅射速率(如表 1 所示,随着功率的增大溅射时间逐渐减少),使 Ag 原子的表面迁移量加大,或者由于单位时间内溅射出更多的粒子,粒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<sup>[8,9]</sup>。

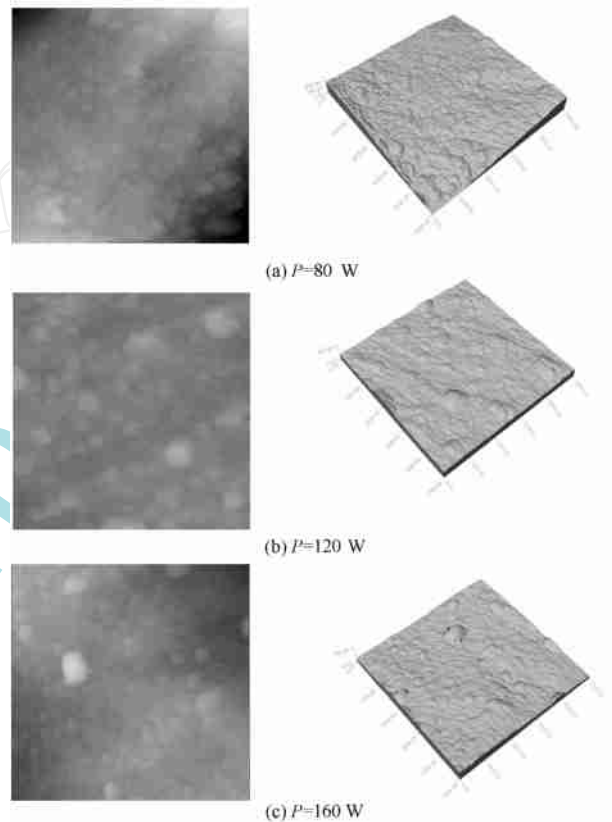


图 1 不同溅射功率下制备的纳米 Ag 薄膜的 AFM 图像和三维示意图(扫描范围  $5000 \text{ nm} \times 5000 \text{ nm}$ )

表 1 溅射功率与纳米 Ag 薄膜粒径的关系

溅射功率/W	溅射时间/min	颗粒直径/nm
80	52	77.7
120	34	90.0
160	22	98.2

#### 2.1.2 对纳米 Ag 薄膜导电性能的影响

薄膜的制作技术和薄膜生长过程及其结构都会对薄膜的性能带来影响<sup>[10]</sup>。表 2 为溅射功率与纳米 Ag 薄膜导电性能的关系。从表 2 看出,当功率为  $120 \text{ W}$  时,薄膜的导电性能最佳, $80 \text{ W}$  时次之, $160 \text{ W}$  时导电性能最差。这可以理解为在溅射速率较低时所生成的薄膜结构疏松,电子难以穿过由疏松结构

造成的势垒,从而在薄膜中电子的移动能力较弱,产生导电的能力也就较弱,所以电阻值较高。一般情况下希望较高的溅射速率,使薄膜结构致密,减小势垒对导电性能的负面影响,但是溅射速率过大会导致颗粒尺寸的增大,从而影响薄膜的表面粗糙度,致使薄膜表面不平整,也导致了薄膜导电性能的下降,表 2 证实了这一点。

表 2 溅射功率与纳米 Ag 薄膜导电性能的关系

溅射功率/W	电阻率/ (m <sup>-1</sup> cm)	不同间隔的平均电阻/		
		1 cm	2 cm	3 cm
80	271.39	1.625	2.305	2.775
120	263.54	1.573	2.118	2.553
160	294.22	1.768	2.503	2.953

注:表中 1 cm、2 cm、3 cm 表示沿样品纵向分别间隔 1、2、3 cm 时用万用表所测两点间的电阻值,表 4 同。

## 2.2 真空室气体压强的影响

### 2.2.1 对纳米 Ag 薄膜粒径的影响

在保持溅射功率为 120 W,溅射时间为 30 min 的条件下,改变真空室压强,分别设定其压强为 1.4、2.2、3.0 Pa,制得相应的纳米结构 Ag 薄膜。图 2 为在不同气体压强下制备的 Ag 薄膜的 AFM 图像。

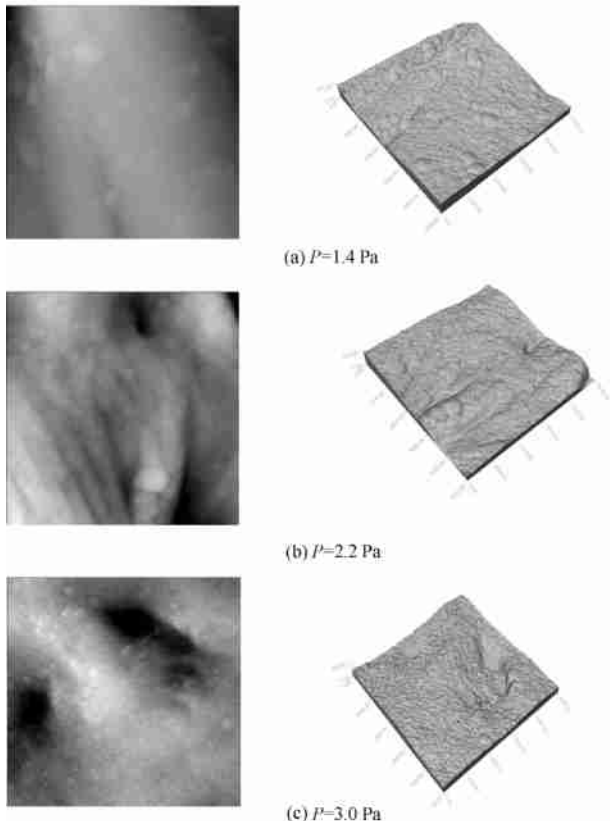


图 2 不同气体压强下制备的纳米 Ag 薄膜的 AFM 图像和三维示意图(扫描范围 5 000 nm × 5 000 nm)

对 Ag 薄膜的 AFM 分析发现,随着真空室内气体压强的增加,纳米 Ag 粒子的粒径也发生明显变化。不同气体压强下制得的 Ag 薄膜表面颗粒的粒径如表 3 所示。可以看出,随着气体压强的增大,颗粒直径逐渐减小。这种现象可以理解为随着气体压强的增大,反应室内气体密度加大,轰击银靶材的高能带电粒子与反应气体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,从而在相同的时间内沉积的薄膜厚度减小,颗粒直径也随之减小。

表 3 气体压强与纳米 Ag 薄膜粒径的关系

气体压强/Pa	溅射时间/min	颗粒直径/nm
1.4	30	87.3
2.2	30	79.2
3.0	30	68.9

### 2.2.2 对纳米 Ag 薄膜导电性能的影响

表 4 为气体压强与纳米 Ag 薄膜导电性能的关系。从表 4 可以看出,随着压强的增大,在相同时间内所制得的薄膜的导电性能越来越差,而且差异较大。由上面得出的结论可知,薄膜颗粒大小以及纳米结构的差异会造成薄膜导电性能的差异,但是在相同厚度下其差异不是很大。除去颗粒大小及薄膜纳米结构的影响,薄膜厚度的大小是影响导电性能的最主要因素。这也证实了上面得出的结论,即气体压强的大小对溅射速率的大小存在影响,在本文实验的范围内,气体压强越大,溅射速率越小,相同时间内在基材上沉积的薄膜厚度越小,导致薄膜导电性能的下降。

表 4 气体压强与纳米 Ag 薄膜导电性能的关系

气体压强/Pa	电阻率 / (m <sup>-1</sup> cm)	不同间隔的平均电阻/		
		1 cm	2 cm	3 cm
1.4	134.72	0.771	1.011	1.110
2.2	181.05	0.991	1.521	1.762
3.0	287.26	1.732	2.163	2.752

## 3 结 论

磁控溅射镀膜技术可以通过控制溅射功率、气体压强等工艺参数对纳米薄膜的结构进行控制,进而影响薄膜的导电等各项性能。

溅射功率影响薄膜的纳米结构,功率越大,薄膜颗粒越大。但对薄膜导电性能的影响并不呈简单的线性关系,随着功率的增大,导电性能先提高然后降

低,功率为120 W时纳米 Ag 薄膜的导电性能最佳。

气体压强影响溅射速率,在本文实验的范围内,压强越小,溅射速率越大,薄膜的沉积速率越快,在相同时间下制得的薄膜的厚度越大,其导电性能越好。  
FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] Banchi L. New trends in technical textiles [J]. Rivista Della Technologie, 2001, (3): 62 - 69.
- [ 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 - 399.
- [ 3 ] Gould P. Textiles gain intelligence [J]. Materials Today, 2003, 6(10): 38 - 43.
- [ 4 ] Dowling D P, Donnelly K. Deposition of anti-bacterial silver coatings on polymeric substrates [J]. The Solid Films,

2001, 389: 602 - 606.

- [ 5 ] Sant S B. Morphology of novel antimicrobial silver films deposited by magnetron sputtering [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(12): 1333 - 1339.
- [ 6 ] 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.
- [ 7 ] 赵锡钦. 溅射镀膜技术的应用[J]. 电子机械工程, 1999, 79(3): 58 - 61.
- [ 8 ] 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.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] Rizzo A, Tagliente M A, Alvisi M, et al. Structural and optical properties of silver films deposited by RF magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2001, 396: 29 - 35.

(上接第8页)

很好的紫外线屏蔽作用。在 260 ~ 360 nm 波段, 试样的紫外线透过率均在 2% 左右, UPF 值接近 50; 经过 20 次皂洗, 紫外线透过率曲线变化很小, UPF 值仍保持在 30 以上。同时, 图 9 还显示, 棉原样的抑菌率为 0, 整理后试样的抗菌性能达到 100%, 皂洗 20 次后仍然保持在 98% 以上。

### 3 结 论

1) 优选的 3<sup>#</sup> 加固剂具有优良的加固作用, 使整理后织物具有良好的水洗耐久性。

2) 优化后的纳米整理工艺为 M 型抗菌抗紫外纳米整理剂 24 g/L, 3<sup>#</sup> 加固剂 40 ~ 50 g/L, 自制分散剂 6 ~ 12 g/L, 焙烘温度 120 ~ 150, 焙烘时间 2 ~ 3 min。

3) 经优化工艺整理的棉织物具有良好的抗菌和抗紫外线性能及优良的水洗耐久性, 整理后织物

的 UPF 值达到澳大利亚/ 新西兰标准的“excellent” (极好) 级, 皂洗 20 次后的 UPF 值仍达“very good” (很好) 级; 抗菌性按美国 AATCC 100 方法检测, 对金黄色葡萄球菌的抑菌率达 100%, 皂洗 20 次后仍保持在 98%。  
FZXB

#### 参考文献:

- [ 1 ] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 24.
- [ 2 ] 黄德欢. 纳米技术与应用[M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 2001. 14.
- [ 3 ] 李玲, 向航. 功能材料与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 7.
- [ 4 ] 高绪珊, 吴大诚. 纳米纺织品及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10.
- [ 5 ] American Association of Textile Chemists and Colorists. AATCC Technical Manual 2000 [Z]. Research Triangle Park: AATCC, 2000.