

磁控溅射工艺参数对涤纶织物表面沉积铜膜性能的影响*

孟灵灵^{1,2}, 魏取福¹, 黄新民², 许凤凤¹

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

摘要 在室温条件下采用射频磁控溅射法在涤纶平纹机织物表面沉积纳米 Cu 薄膜, 借助原子力显微镜 (AFM) 观察镀膜前后样品表面变化。通过分别改变镀膜时间、溅射功率和气体压强, 研究其对样品透光性和导电性的影响。实验结果表明, 经 Cu 镀层处理的涤纶平纹织物对紫外光和可见光的吸收能力明显优于原样。溅射压强增加, 透光性能增强, 铜膜方块电阻增加, 导电性能减弱; 镀膜时间延长和溅射功率增加, 样品透射率降低, 屏蔽紫外线和可见光效果明显, 在溅射时间接近 15min 和溅射功率增加到 120W 后, 样品屏蔽效果不明显, 铜膜方块电阻随溅射功率增加而减小, 导电性能增强。

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

中图分类号: TS174 文献标识码: A

Influence of Magnetron Sputtering Process Parameters on the Properties of Cu Thin Films Deposited on the Surface of Polyester Plain Weave Fabric

MENG Lingling^{1,2}, WEI Qufu¹, HUANG Xinmin², XU Fengfeng¹

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

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 surface change of samples with and without copper films deposited was observed using AFM (atomic force microscope). The influence on the optical and electrical property of samples was studied by changing one of sputtering process parameters such as gas pressure, coating time, sputtering power. Results of experiments show that polyester plain weave fabric with copper film coated have a good absorbency of UV light and visible light relative to the original sample. With the increase of coating pressure, optical properties of samples improves, sheet resistance of copper increases and electrical property of copper films reduces; as coating time extends and sputtering power increases, sheet resistance of copper films minishes and electrical property enhances. Samples of copper films deposited on the polyester plain weave fabric have obvious effect on shielding UV and visible light for the reduced of transmittance. As coating time approaches to 15 minutes and sputtering power rises to 120W, samples have no evident sheilding effect.

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

铜薄膜具有低电阻率、良好的导热性能等独特的性质^[1-3]。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, 同时还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^[4]。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, 不仅无毒、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^[5,6]。磁控溅射法制备的铜薄膜膜层结构均

匀、致密, 性能良好, 薄膜与基材附着牢固。在制备铜薄膜的工艺参数中, 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。本实验采用射频磁控溅射法在涤纶平纹织物衬底上制备了纳米铜薄膜, 并研究了其光电性能随气体压强、镀膜时间、溅射功率变化的规律。

1 实验

1.1 材料

基材: 涤纶平纹机织物和玻璃。涤纶平纹机织物经纬密度为 306 根/10cm × 188 根/10cm, 经纬纱线密度为 16tex ×

* 高等学校博士学科点专项科研基金 (20090093110004)

孟灵灵: 女, 1980 年生, 讲师, 博士生, 主要研究方向为功能纳米材料 E-mail: mllwx1022@163.com 魏取福: 通讯作者 E-mail: qfwei@sytu.edu.cn

16tex, 试样尺寸为 6cm×10cm。将涤纶平纹布放入丙酮与蒸馏水以 1:1 混合的溶液中并超声洗涤 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, 将试样烘干后装入样品袋, 放入干燥皿待用。

靶材: 99.999% 纯金属 Cu 靶, 直径为 100mm。

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 40~59kHz; JZCK-420B 磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司); CSPM4000 原子力显微镜(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)。

1.3 方法

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银颗粒的扩散, 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 80mm。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, 减少银原子入射方向带来的自身阴影效应, 采用旋转基台的方法, 样品架以 100r/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。以涤纶平纹机织物为基底沉积铜膜, 具体工艺参数见表 1。

表 1 制备 Cu 薄膜的溅射工艺参数

Table 1 Deposition parameters of Cu thin films preparation

样品编号	压强/Pa	功率/W	沉积时间/min
1#	0.6	120	15
2#	0.4	90	15
3#	0.4	120	15
4#	0.4	150	15
5#	0.2	120	15
6#	0.2	120	10
7#	0.2	120	5

2 结果与讨论

2.1 AFM 分析

采用原子力显微镜表征镀膜前后涤纶纤维的表面形貌, 结果如图 1 和图 2 所示。

图 1 为涤纶纤维原样表面 3D 和平面 AFM 照片。由图 1 可见, 涤纶纤维原样的表面比较光滑, 但同时不规则地存在着一些较大的颗粒, 这些颗粒可能为织物表面的杂质或是纤维表面在生产过程中造成的机械损伤。图 2 为在溅射功率为 120W、溅射压强为 0.2Pa、溅射时间 15min 的工艺参数下, 在涤纶平纹机织物表面沉积的纳米铜薄膜形貌图。由图 2 可以看出, 纤维表面均匀、致密地排列着尺寸比较相近的集聚颗粒, 说明纳米铜颗粒已经沉积在纤维表面。

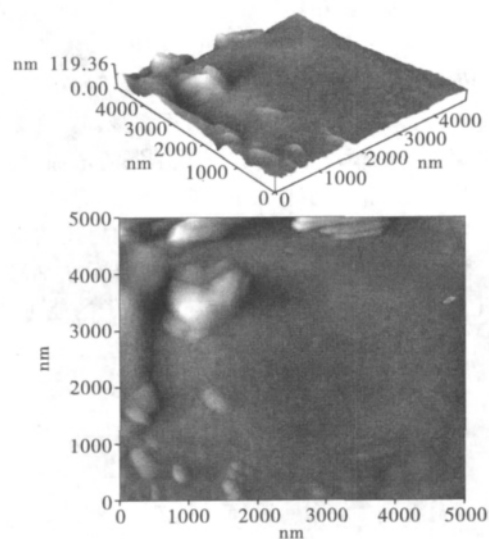


图 1 原样的 3D 和平面 AFM 图

Fig. 1 AFM images of 3D and plan of original samples

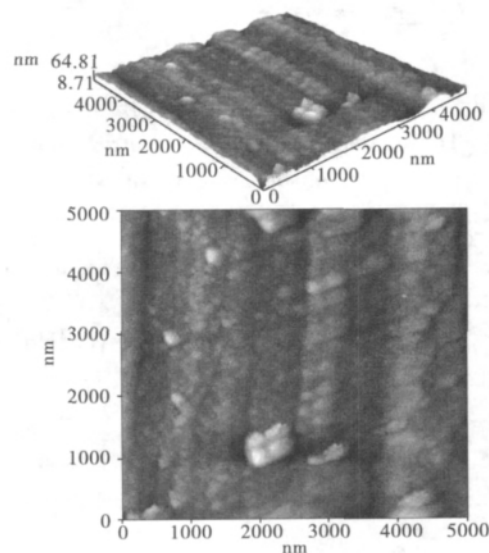


图 2 镀样的 3D 和平面 AFM 图

Fig. 2 AFM images of 3D chart and plan of copper coated samples

2.2 气体压强对薄膜织物的影响

2.2.1 纳米铜织物透射率测试分析结果

在溅射功率 120W、溅射时间 15min 的条件下, 改变真空室压强分别为 0.2Pa、0.4Pa 和 0.6Pa, 制备纳米铜膜。由于铜极易氧化, 样品从真空室中取出后, 其表面便会生成一层氧化铜薄膜。采用 TU-1901 紫外可见光光谱仪对 1#、3#、5# 样品进行测试分析, 得出不同压强下织物紫外线透过率曲线, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 在 300~400nm 波长范围内经 Cu 镀层处理的涤纶平纹织物透射率明显低于原样, 表现出较强的屏蔽紫外线效果。在可见光区(波长 400~600nm), 气体压强为 0.6Pa 的 1# 镀样表现出较高的可见光透过率, 接近 15%, 仅次于原样。在 300~600nm 波长范围内, 压强分别为

0.4Pa 和 0.2Pa 时,沉积纳米铜的 3#、5# 镀样透射率增幅较慢,在 5%左右,且透光率曲线非常接近。总之,对于相同波长的紫外线和可见光,随着气体压强的增加,镀样透射率逐渐增加,屏蔽紫外线和可见光能力逐渐减弱。在镀膜时间和溅射功率一定的情况下,随着溅射压强的增加,反应室内气体密度增大,轰击铜靶材的高能带电粒子与氩气分子之间碰撞的几率增大,使其平均自由程缩短,溅射出的铜原子动能减少,靶原子射向基材的过程中受到气体分子和等离子体散射的几率增加,使沉积到基底表面铜原子的能量减少,导致薄膜透光性逐渐减弱^[7,8]。

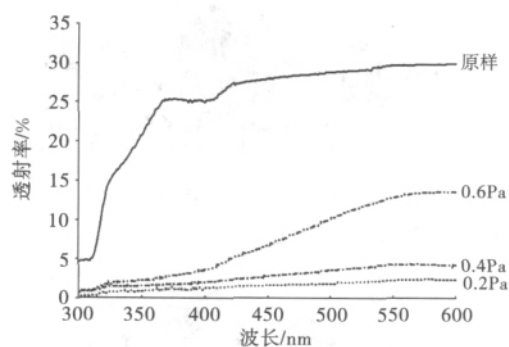


图 3 不同气体压强下镀铜样品的透光率曲线

Fig. 3 Transmittance spectra of Cu coated samples with different sputtering pressure

2.2.2 纳米铜膜导电性能测试

在溅射时间为 15min、溅射功率为 120W 的工艺条件下,改变气体压强分别为 0.2Pa、0.4Pa 和 0.6Pa,制备沉积纳米 Cu 的 5#、3#、1# 试样,采用 SX-1934 四探针测试仪对样品导电性能进行测试分析,得出不同溅射压强下样品的方块电阻,如表 2 所示。

表 2 不同溅射压强下制备的纳米铜膜的方块电阻
Table 2 Sheet resistance of Cu film with different sputtering pressure

试验号	方块电阻/(Ω/□)		
	0.2Pa	0.4Pa	0.6Pa
1	6.5	15.4	18.9
2	7.1	17.4	18.4
3	6.3	15.6	20.6
4	7.5	14.5	25.3
5	6.1	12.5	26.2
6	7.3	18.1	18.7
7	6.5	20.7	19.1
8	6.9	18.4	19.7
9	6.4	15.1	16.5
10	8.3	16.4	19.0
均值	6.89	16.41	20.24

由表 2 可以看出,铜膜方块电阻随着溅射压强增加而增加,导电性能减弱。这主要是由于真空内气体压强增加,轰击铜靶的高能带电粒子与氩气分子之间碰撞的几率增大,导

致带电粒子的自由程减短,溅射出的铜粒子动能减小,不易沉积在纤维表面,最终使薄膜导电性能下降。

2.3 溅射时间对薄膜织物的影响

2.3.1 纳米铜织物透射率测试分析结果

图 4 为制备沉积纳米 Cu 的 7#、6#、5# 涤纶平纹织物试样的光学透射率曲线。

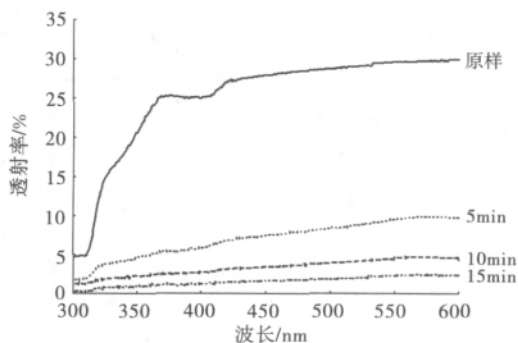


图 4 不同溅射时间下镀铜样品的透光率曲线

Fig. 4 Transmittance spectra of Cu coated samples with different coating time

由图 4 看出,原样在紫外光区(300~400nm)随波长的增加,透射率显著上升至 25%,在可见光波段(400~600nm)透射率增加较为平缓。在溅射时间分别为 5min、10min、15min 情况下,沉积了纳米铜的 7#、6#、5# 样品,与原样相比,透射率较低,在各波长区段的透射率增加不明显。随镀膜时间延长,样品透射率减小,屏蔽紫外光和可见光效果越好。在溅射时间接近 15min 时,透射率已趋于零,因此再延长溅射时间,铜膜厚度增加,最终达到均匀致密,对紫外线和可见光透射率趋于零。由于溅射时间与膜厚呈近似的线性关系,随着溅射时间的延长,薄膜厚度呈线性增加,样品表面均匀性提高,抗紫外线和可见光性能增强,但当薄膜增加到一定厚度后,屏蔽效果的增加已经不明显^[9]。

2.3.2 纳米铜膜导电性能测试

表 3 为不同沉积时间下制备的纳米铜膜的方块电阻。由表 3 可以看出,纳米铜膜方块电阻随溅射时间延长而减小。溅射时间从 5min 延长到 10min,Cu 薄膜方块电阻急剧减小,当溅射时间继续延长至 15min,Cu 薄膜方块电阻从 10.77Ω/□缓慢下降至 6.89Ω/□。这是由于镀膜时间较短时,薄膜处于网络状、不连续,并出现随机的连接,初期连接通道较窄,基底空间较大,通道形成很迅速,因而薄膜方块电阻急剧减小。随镀膜时间的延长,膜厚增加,通道加宽,但加宽速度减慢,方块电阻缓慢减小。所以镀膜时间越长,薄膜越厚,方块电阻越小,导电性能越强^[10]。

2.4 溅射功率对薄膜织物的影响

2.4.1 纳米铜织物透射率测试分析结果

图 5 为制备的沉积纳米铜 2#、3#、4# 试样的光学透射率曲线。由图 5 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 2# 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,但功率高于 120W 后,屏蔽效果增强不明显。出现以上现象可能是因为随着溅射功率的增大,铜沉积速率几乎呈线性增长。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,沉积速率也加快。当功率高于 120W 后,沉积速率增势减缓。这主要是由于 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,薄膜表面变得粗糙,透光性能增强^[11]。因此再继续增加溅射功率,其透射率增加并不明显。

表 3 不同沉积时间制备的纳米铜膜的方块电阻
Table 3 Sheet resistance of Cu film with different coating time

试验号	方块电阻/(Ω/\square)		
	5min	10min	15min
1	33.5	10.5	6.5
2	32.1	11.1	7.1
3	35.5	9.9	6.3
4	35.1	10.1	7.5
5	33.3	10.4	6.1
6	44.9	11.3	7.3
7	36.3	10.2	6.5
8	37.3	10.6	6.9
9	27.2	12.0	6.4
10	34.5	11.6	8.3
均值	34.97	10.77	6.89

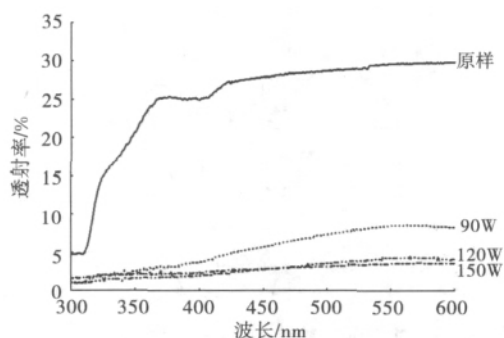


图 5 不同溅射功率下镀铜样品透光率曲线

Fig. 5 Transmittance spectra of Cu coated samples with different sputtering power

2.4.2 纳米铜膜导电性能测试

表 4 为改变溅射功率而制备沉积纳米 Cu 的 2#、3#、4# 试样的方块电阻。由表 4 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,溅射速率较慢,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。当溅射功率增加时,溅射速率也加快,膜厚增加,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。

表 4 不同溅射功率下制备的纳米铜膜的方块电阻
Table 4 Sheet resistance of Cu film with different sputtering power

试验号	方块电阻/(Ω/\square)		
	90W	120W	150W
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
均值	22.3	16.41	6.37

3 结论

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,气体压强增加,样品透射率逐渐增大,透光性能增强,屏蔽紫外线和可见光能力逐渐下降,铜膜方块电阻增加,导电性能减弱。镀膜时间延长,样品透过率减小,屏蔽紫外光和可见光效果越好,在溅射时间接近 15min 时,透射率已趋于零;而镀膜时间越长,薄膜越厚,铜膜方块电阻越小,导电性能越好。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,屏蔽效果不明显,铜膜方块电阻随溅射功率提高而减小,导电性能增强。

参考文献

- Muppidi T, Field D P, Sanchez Jr J E, et al. Barrier layer, geometry and alloying effects on the microstructure and texture of electroplated copper thin films and damascene lines [J]. Thin Solid Films, 2005, 471(1-2): 63
- 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
- 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
- Fan Donghua (范东华). Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanostructures (ZnO 纳米结构的制备、表征及其光学性质研究) [D]. Shanghai (上海): Shanghai Jiaotong University (上海交通大学), 2008: 1
- Eun Gyeong Han, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics [J]. Synthetic Metal, 2001, 123(3): 469

(下转第 69 页)

入适量致孔剂可使凝胶低温态溶胀率提高,高温态溶胀率降低,溶胀及退胀速率更快,但弹性模量明显降低。凝胶化后立即冷冻制备的凝胶,弹性模量显著提高,低温态溶胀率降低而高温态溶胀率提高,溶胀及退胀速率更慢。冷冻法与致孔剂法结合使用,则可以使凝胶在温敏响应速率明显提高的同时保持比较理想的力学强度。

参考文献

- 1 Tanaka T. Collapse of gels and critical endpoint[J]. Phys Rev Lett,1978,40(12):820
- 2 Hirokawa Y, Tanaka T. Volume phase transition in a non-ionic gel [J]. J Chem Phys,1984,107(1):203
- 3 Otake K, Inomata H, Komo M, et al. Thermal analysis of the volume transition with N-isopmpylacrylamide gels [J]. Macromolecules,1990,23(1):283
- 4 Liu F, Tao G L, Zhuo R X. Synthesis of thermal phase separating reactive polymers and their applications in immobilized enzymes [J]. J Polym, 1993,25(6):561
- 5 Castellanos A, DuPont S J, Heim A J, et al. Size-exclusion “capture and release” separations using surface-patterned Poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels [J]. Langmuir, 2007,23(11):6391
- 6 Kim J, Singh N, Lyon L A. Displacement-induced switching rates of bioresponsive hydrogel microlenses [J]. Chem Mater,2007,19(10):2527
- 7 Zhuo R X, Li W. Preparation and characterization of macroporous poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels for the controlled release of proteins[J]. J Polym Sci: Polym Chem, 2003,41(1):152
- 8 Takatsune Y, Takao A, Etsuo K, et al. Newly designed hydrogel with both sensitive thermoresponse and biodegradability[J]. J Polym Sci: Polym Chem,2003,41:779
- 9 Yang Ju(杨桔), Huo Danqun(霍丹群), Hou Changjun(侯长军), et al. The property study of porous P(NIPAm-co-AAm) hydrogels prepared by freezing polymerization(冷冻聚合制备多孔 P(NIPAm-co-AAm)水凝胶及其性能研究)

- [J]. J Funct Mater(功能材料),2011,42(2):343
- 10 Zhang J T, Zhuo R X. Preparation of fast responsive, temperature-sensitive poly (N-isopropylacrylamide) hydrogel [J]. Macromol Chem Phys,1999,200(12):2602
- 11 Zhang X Z, Yang Y Y, Chung T S. Preparation and characterization of fast response macroporous poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels[J]. Langmuir,2001,17(20):6094
- 12 Zhang X Z, Zhuo R X. Preparation of fast responsive, thermally sensitive poly (N-isopropylacrylamide) gel [J]. Eur Polym J,2000,36(10):2301
- 13 Caykara T, Kiper S, Demirel G. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: Synthesis, swelling and interaction with ionic surfactants [J]. Eur Polym J,2006,42(2):348
- 14 Xue W, Champ S, Huglin M B, et al. Rapid swelling and deswelling in cryogels of crosslinked poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic) [J]. Eur Polym J,2004,40(4):703
- 15 Strachotová B, Strachota A, Uchman M, et al. Super porous organic-inorganic poly (N-isopropylacrylamide)-based hydrogel with a very fast temperature response[J]. Polymer, 2007,48(6):1471
- 16 Gong J P, Katsuyama Y, Kurokawa T, et al. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength [J]. Adv Mater,2003,15(14):1155
- 17 Lee W F, Chen Y J. Studies on preparation and swelling properties of the N-isopropylacrylamide/chitosan semi-IPN and IPN hydrogels[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82 (10): 2487
- 18 Zhang J T, Huang S W, Zhuo R X. Preparation and characterization of novel temperature sensitive poly(N-isopropylacrylamide-co-acryloyl beta-cyclodextrin) hydrogels with fast shrinking kinetics[J]. Macromol Chem Phys,2004,205(1): 107
- 19 Hirotsu S, Hirokawa Y, Tanaka T. Volume-phase transitions of ionized N-isopropylacrylamide gels [J]. J Chem Phys,1987,87(2):1392

(责任编辑 余波)

(上接第 57 页)

- 6 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(2-3):233
- 7 Chen Wenxing(陈文兴), et al. Study on electromagnetic shielding fabric prepared by magnetron sputtering(磁控溅射法制备电磁屏蔽织物的研究)[J]. Vacuum Sci Techn(真空科学与技术学报),2007,27(3):264
- 8 Lin Yu(林钰), Li Huiling(李慧灵), Wang Yuting(王宇婷), et al. Preparation and photoelectric properties of the low temperature ITO thin films(低温 ITO 薄膜制备及光电特性的研究)[J]. J Henan Institute of Education; Nat Sci Ed(河南教育学院学报:自然科学版),2010,19(2):16
- 9 Sun Xilian(孙喜莲), et al. Microstructure and optical con-

- stants of sputtered Ag films of different thickness(磁控溅射不同厚度银膜的微结构及其光学常数)[J]. Acta Phys Sinica(物理学报),2006,55(9):4923
- 10 Xiao Ronghui(肖荣辉), Zheng Weifeng(郑卫峰), Zheng Mingzhi(郑明志), et al. Influence of thickness on the structural, optica and electrical properties of Cu films(铜膜厚度对铜膜结构和光电学性质的影响)[J]. J Fujian Normal University; Nat Sci Ed(福建师范大学学报:自然科学版),2010, 26(6):50
- 11 Xu Xiaofeng(徐晓峰), Chen Xiaoli(陈小立), Guo Yuliang(郭玉良), et al. Ultraviolet shielding Al film prepared by magnetron sputtering(磁控溅射法研制防紫外纳米铝膜涤纶织物)[J]. Dyeing Finishing(印染),2007,33(12):10

(责任编辑 余波)