

文章编号 :0253-9721 (2008)08-0023-04

# 纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜表面形貌的 AFM 观察

刘江峰, 邓炳耀, 高卫东

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

**摘要** 在室温状态下,采用磁控溅射法在 PET 纤维上制备了 Ag 膜、ZnO 膜和 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,运用原子力显微镜(AFM)对纳米结构薄膜的表面形貌进行观察,并对导电特性进行测试。结果表明,随着 Ag 膜厚度从 10 nm 增加到 20 nm,Ag 膜的致密性和均匀性变好;在纤维表面和 ZnO 膜表面生长相同厚度的 Ag 膜,其表面形貌不同,在 ZnO 薄膜表面生长的 Ag 膜比在纤维表面生长的 Ag 膜均匀性好,Ag 颗粒更大,颗粒的均匀性也更好;同样,在纤维表面和 Ag 膜表面生长相同厚度的 ZnO 膜,其表面形貌也不同。多层膜的电阻随着 Ag 膜厚度的增加而减小;当 Ag 膜为 20 nm 时,电阻达到最小。

**关键词** 磁控溅射;原子力显微镜;PET 纤维;ZnO/Ag/ZnO 多层膜;电阻

**中图分类号**:TS 174.8 **文献标识码**:A

## AFM observation on the surface morphology of ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited on fiber substrates

LIU Jiangfeng, DENG Bingyao, GAO Weidong

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** The Ag films, ZnO films and ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited on PET fiber substrates were prepared by magnetron sputtering at room temperature. The surface morphology of the nano structured films was observed by using atomic force microscopy (AFM). Its electroconductive property was measured and analyzed. Results showed that the density and uniformity of Ag film became better as the thickness of the film increased to 20 nm from 10 nm. The surface morphology of fiber substrate was different from that of ZnO film substrate when they had same thickness growth of Ag film on their surfaces. The uniformity of Ag film deposited ZnO film substrate was better than that of Ag film deposited fiber substrate, and the particle of Ag film of the former was bigger, and more uniform. Also, the surface morphology of fiber substrate was different from that of Ag film substrate when they had same thickness growth of ZnO film on their surfaces. The resistivity of multilayer films was decreased as the thickness of the Ag film was increased. The resistivity of multilayer films reached to the minimum value when the thickness of Ag film was 20 nm.

**Key words** magnetron sputtering; atomic force microscopy; PET fiber; ZnO/Ag/ZnO multilayer films; resistivity

磁控溅射法是利用磁场强大的能量轰击溅射靶材,在基材表面沉积纳米薄膜,制备的纳米薄膜具有均匀、稳定、没有化学污染且不改变基材本身性能等优点<sup>[1]</sup>。目前磁控溅射技术所采用的基材主要是金属、玻璃、陶瓷等,在机械、电子和陶瓷等领域已得到

越来越广泛的应用。有人曾在玻璃上制备了 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,并研究了在透明电极上的应用<sup>[2-3]</sup>,但对采用纺织材料作为基材的研究很少,国内仅有在非织造布上沉积纳米铝<sup>[4]</sup>、ZnO<sup>[5-6]</sup>及纳米银<sup>[7]</sup>的研究报道。

收稿日期:2007-08-03

修回日期:2007-11-24

基金项目:生态纺织教育部重点实验室开放基金资助项目(KLET0608)

作者简介:刘江峰(1982—),男,硕士生。研究方向为纤维基光电功能材料。邓炳耀,通讯作者,E-mail:bydeng168@163.com。

前期研究结果显示,纤维基 ZnO 膜和 AZO 膜具有优良的透光性和紫外光吸收性能<sup>[5]</sup>,但纤维基 ZnO 膜不导电,AZO 膜的导电性也不令人满意,其电阻比同样厚度的 ZnO/Ag/ZnO 多层膜(40 nm/20 nm/40 nm)的电阻大许多;单纯的金属银膜虽然导电性优异,但存在透光性、紫外光吸收性能差和表面易氧化的不足。目前利用磁控溅射技术在纤维基材表面沉积纳米 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的研究还是空白。本文采用射频磁控溅射法在纤维基材上制备 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,用 AFM 观察薄膜表面形貌的变化,用电阻仪测试其导电性能,以探寻一种高透明低电阻、可调控的光电功能薄膜,并且具有柔软、耐弯曲、可折叠、重量轻、易携带等特点,可用于研究开发新型纺织电磁波屏蔽材料、纤维传感器等产品<sup>[8-9]</sup>。同时为研究纤维基光电功能薄膜的调控机制进行前期探索。

## 1 实验

### 1.1 材料

采用 PET 非织造布(100 g/cm<sup>2</sup>)为纤维基材,先将基材用丙酮溶液浸泡,用 KQ-50B 型超声波清洗器清洗,并用蒸馏水反复清洗以除去基材表面灰尘和油渍等污染物,然后放入烘箱进行干燥。烘箱温度为 60 ℃,干燥 5 min 后放入干燥皿中待用。采用 ZnO 靶(纯度 99.999%)、银靶(纯度 99.999%)作为靶材。

### 1.2 仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备,沈阳聚智科技有限公司,射频源频率 13.56 MHz,最大功率 300 W;FIM2V 膜厚监控仪,上海泰尧真空科技有限公司;CSPM4000 原子力显微镜,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 0.1 nm,垂直分辨率 0.01 nm;SX1934 型数字式四探针测量仪,苏州百神科技有限公司;DT-9203 数字万用表,深圳弘大电子有限公司。

### 1.3 方法

采用射频磁控溅射技术,为控制沉积时基材的温度,避免高温引起基材的变形和纳米颗粒的扩散运动,采用水循环冷却装置冷却基材;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;为保证纳米薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空  $5 \times 10^{-4}$  Pa,然后冲入高纯氩气(99.99%)作为溅射气体,气体流量 20 mL/min;

为使溅射的粒子能均匀分布在基材上,样品架以 90 r/min 的转速旋转;靶与基材间距为 60 mm;溅射厚度由膜厚仪监测控制。经过前期准备实验,对不同功率(100、150、200 W)、不同压强(0.5、1、1.5、2 Pa)以及不同溅射方法(射频、直流、射频和射频)进行了探索性实验,通过对样品表面形貌观察和电学性能测试分析,最后采用射频溅射工艺取得了较好的效果。其主要工艺参数:溅射功率为 150 W,溅射压强为 0.5 Pa,在纯氩气环境中进行,薄膜厚度由 FIM2V 膜厚监控仪在线测量。不同厚度多层膜样品见表 1。

表 1 不同厚度多层膜样品

样品编号	薄膜类型	薄膜厚度/nm
1#	Ag	10
2#	Ag	20
3#	ZnO	40
4#	ZnO/Ag	40/10
5#	ZnO/Ag	40/20
6#	ZnO/Ag/ZnO	40/10/40
7#	ZnO/Ag/ZnO	40/20/40

使用 CSPM4000 扫描探针显微镜(内含原子力显微镜)对溅射前后 PET 纤维表面形貌进行成像分析。原子力显微镜可以对样品进行三维成像,在室温条件下就可以进行扫描<sup>[10]</sup>。探针扫描模式采用接触模式,扫描最大范围是 3 000 nm × 3 000 nm,扫描频率为 1.0 Hz。通过后处理软件对多层膜表面形貌和颗粒粒径大小进行分析。用万用表测量 2 点间(分别取 1、2、3 cm)的线电阻,测量 5 次,取其平均值。用四探针测量仪测量样品的电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单层膜的表面形貌

图 1 示出在 PET 纤维上分别生长 Ag 和 ZnO 纳米结构薄膜的表面形貌。

图 1 表明,在保持溅射功率为 150 W,工作压强为 0.5 Pa 的条件下,纤维表面生长了 10 nm 厚的 Ag 膜,由 CSPM4000 扫描探针显微镜自带分析软件得到 Ag 纳米颗粒的平均直径约为 24.5 nm;而膜表面存在明显的凹坑,均匀性不够理想,这可能是由于纤维表面存在凹痕的原因;随着 Ag 膜厚度增加到 20 nm 后,Ag 膜表面颗粒的平均直径增加到 34.7 nm,薄膜的均匀性、连续性得到提高,局部出现团簇现象,而表面变的致密平整。这主要是由于随

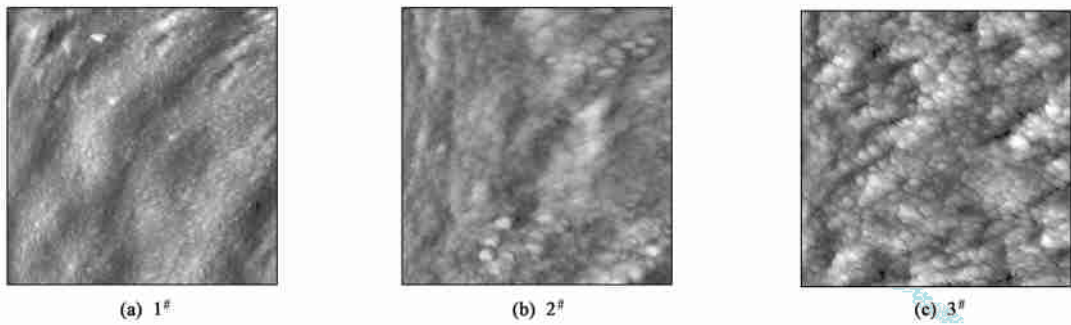


图 1 单层膜 AFM 形貌 (3 000 nm ×3 000 nm)

Fig. 1 AFM morphology of monolayer films (3 000 nm ×3 000 nm)

随着溅射厚度的增加,溅射时间增长,从靶中溅射出的 Ag 原子数目增多,沉积到纤维表面的离子和原子团簇密度随之增加,导致团簇生长速度加快,因而纤维表面的 Ag 纳米颗粒越来越致密。图 1 还表明,在纤维表面生长的 3# ZnO 膜表面致密均匀;尽管膜厚为 40 nm,ZnO 纳米颗粒的平均直径约为 38.9 nm,比

2# 样品 Ag 颗粒略小,但颗粒的匀整性明显优于 Ag 膜,这可能与 ZnO 和 Ag 膜的生长机制不同有关。

### 2.2 多层膜的表面形貌

图 2 示出在 PET 纤维上生长的 ZnO/Ag/ZnO 纳米结构薄膜的表面形貌。

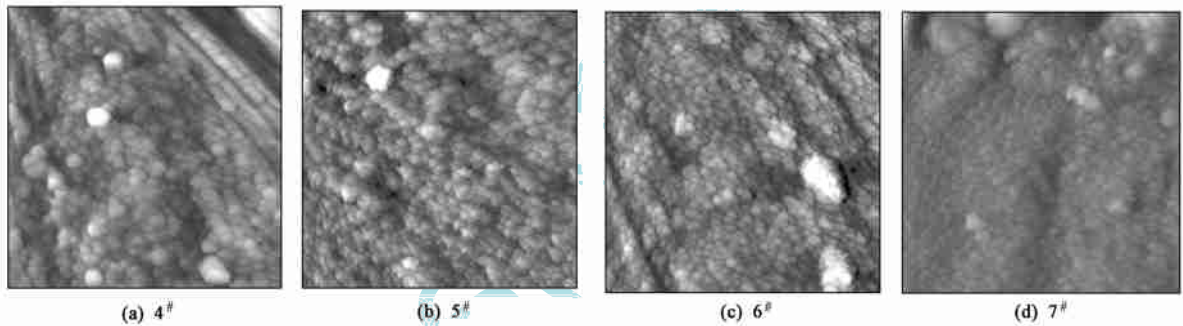


图 2 多层膜 AFM 形貌 (3 000 nm ×3 000 nm)

Fig. 2 AFM morphology of multilayer films (3 000 nm ×3 000 nm)

通过对图 2 的分析可知,在保持溅射功率为 150 W,工作压力 0.5 Pa 的条件下,先在纤维表面生长 40 nm 厚的 ZnO 薄膜,再在 ZnO 薄膜表面生长 4# 样品 (10 nm Ag 膜) 和 5# 样品 (20 nm Ag 膜),Ag 纳米颗粒的平均直径分别为 54.1 nm 和 63.8 nm。与图 1 中的 1# 和 2# 样品 (即在纤维表面生长的 Ag 纳米结构薄膜) 相比,显然在 ZnO 薄膜表面生长的 Ag 膜比在纤维表面生长的 Ag 膜的均匀性好,Ag 颗粒大,颗粒的匀整性也好;与图 1 中的 3# 样品相比,即在 PET 纤维上单独镀 ZnO 薄膜和先在 PET 纤维上镀 Ag 膜再镀 ZnO 薄膜,虽然厚度相同,但是表面的颗粒大小、均匀性有差异,明显后者的颗粒均匀性好,颗粒大,颗粒的匀整性好,这对改善薄膜致密性和均匀性是有利的。主要原因是 Ag 膜是以三维的 V-W 模式<sup>[11]</sup>在 ZnO 膜上生长,Ag 膜的厚度为 10 nm 时,

未完全形成连续结构,仍以岛状形式存在,界面处的粗糙度较大;当 Ag 膜的厚度大于 10 nm 时,Ag 逐渐形成连续膜,界面处的粗糙度减小,当 Ag 膜的厚度增大到 20 nm 时,完全形成连续结构,表面致密性、均匀性得到很大提高。

上述现象与文献 [1 - 2] 不尽相同,其原因可解释为:1) 在一定的生长厚度条件下,在纤维表面生长的单层膜的孔隙较多,表面均匀性相对差一些,多层膜填补单层膜的孔隙缺陷,使得纳米结构薄膜的致密性、均匀性得以改善;2) 纤维表面形态与 Ag 或 ZnO 纳米薄膜不同,因此可以认为在不同的生长介质上薄膜的生长机制不同。由于在多晶基片上生长的薄膜,往往直接形成多晶结构<sup>[11-12]</sup>,因此沉积在 ZnO 薄膜上的 Ag 膜,结晶性较好,容易形成连续薄膜,颗粒的匀整性、致密性要好。

### 2.3 导电性能

表 2 示出测试得到的样品的导电性。由于沉积在 PET 基上的 ZnO 薄膜(3# 样品)不导电,通过比较 1#、4#、6# 样品以及 2#、5#、7# 样品表明:1# 样品电阻较高,电阻率达 4.74  $\Omega \cdot \text{cm}$ ;4# 样品电阻和电阻率比 1# 样品下降很多,但是这种结构不稳定,Ag 膜表面易氧化,6# 样品形成多层膜夹心结构,电阻和电阻率比 4# 样品下降很多,电阻率达到 1.81  $\Omega \cdot \text{cm}$ 。7# 样品的电阻率达到 0.46  $\Omega \cdot \text{cm}$ ,仅为 6# 样品电阻率的 25%。由此可以看出,多层膜的导电性能主要取决于 Ag 膜,随着 Ag 膜厚度的增加,电阻减小。这是由于镀在 PET 纤维上的薄膜,先形成非晶态结构,然后渐渐呈现多晶结构;镀在多晶基片(如 ZnO 膜或 Ag 膜)上的薄膜,直接形成多晶结构<sup>[12]</sup>,因此沉积在 ZnO 薄膜上的 Ag 膜,结晶性较好,容易形成多晶连续薄膜,导电性较好。这与 AFM 的分析结果是一致的。

表 2 样品的导电性

Tab.2 Electrical properties of samples

样品编号	电阻率/ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	不同间隔的平均电阻/ ( $\Omega$ )		
		1 cm	2 cm	3 cm
1#	4.74	36.35	73.02	110.53
2#	1.64	15.69	21.82	34.85
3#	不导电	不导电	不导电	不导电
4#	2.87	22.87	41.51	81.36
5#	1.43	12.49	19.63	30.44
6#	1.81	18.75	32.46	61.37
7#	0.46	8.69	15.67	23.73

### 3 结论

采用射频磁控溅射技术在 PET 纤维基上溅射透明导电 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,运用原子力显微镜,研究了 Ag、ZnO 单层膜和 ZnO/Ag/ZnO 多层膜系的表面形貌,发现不同薄膜材料和膜系的形貌虽然相似,但晶粒尺寸有较大差异。通过测试其电阻发现,在 ZnO 膜上生长 Ag 膜的电阻比 PET 基沉积的 Ag 膜的电阻小,Ag 膜为 20 nm 时的多层膜电阻达到最小值;底层的 ZnO 薄膜有利于 Ag 膜形成多晶结构,并能提高 Ag 膜的导电性,这为研究在纤维表面生长透

明导电多层膜的生长机制和光电性能提供了参考。

FZXB

### 参考文献:

[ 1 ] 杨文茂,刘艳文,徐禄祥,等. 溅射沉积技术的发展及其现状[J]. 真空科学与技术学报,2005,25(3):204 - 205.

[ 2 ] Sahu D R, Huang Jow Lay. Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films [J]. Materials Science and Engineering :B,2006,130:295 - 299.

[ 3 ] Sahu D R,Lin Shin Yuan ,Huang Jow Lay. ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode [J]. Applied Surface Science,2006,252:7509 - 7514.

[ 4 ] 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 - 47.

[ 5 ] 邓炳耀,晏雄,魏取福,等. 非织造布表面沉积 ZnO 薄膜的 AFM 和透光性分析[J]. 纺织学报,2007,28(2):56 - 59.

[ 6 ] Deng Bingyao, Yan Xiong, Wei Qufu, et al. AFM characterization of nonwoven material functionalized by ZnO sputter coating [J]. Materials Characterization, 2007, 58(10):854 - 858.

[ 7 ] 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,2006,27(9):14 - 17.

[ 8 ] Scholz J, Nocke G, Hollstein F, et al. Investigations on fabrics coated with precious metals using the magenetron sputter technique with regard to their antimicrobial properties[J]. Surface & Coatings Technology,2005,192:252 - 256.

[ 9 ] 汝强,胡社军,胡显奇,等. 电磁屏蔽理论及屏蔽材料的制备[J]. 包装工程,2004,25(15):21 - 23.

[ 10 ] Wei Qufu,Wang Xueqian. AFM and ESEM characterisation of functionally nanostructured fibres [J]. Applied Surface Science,2004,236:456 - 460.

[ 11 ] Toshino Y. Effects of interface microstructure in crystallization of ZnO thin film prepared by radio frequency sputtering [J]. Vacuum,1998,51(4):601 - 607.

[ 12 ] Choi K H, Kim J Y, Lee Y S, et al. ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode [J]. Thin Solid Films, 1999, 341 (1/2): 152 - 155.