

## PET基纳米Ag薄膜导电性能及AFM分析\*

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, 无锡 214122)

**摘要** 为了研究在PET基非织造布上沉积纳米Ag薄膜厚度对薄膜表面形貌及导电性能的影响, 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, 采用原子力显微镜(AFM)分析不同厚度纳米结构Ag薄膜形貌及粒径的变化; 研究了纳米Ag薄膜厚度与薄膜导电性能的关系。实验结果表明: 随着膜厚的增加, 膜表面逐渐形成连续结构; 同时PET非织造布基银薄膜存在一个临界膜厚, 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, 随着膜厚增加, 导电性能提高, 在临界膜厚处, 电阻率达到最小。

**关键词** PET 纳米银薄膜 导电性能 磁控溅射 AFM

## AFM Analysis and Conductivity of Nanostructured Silver Films Deposited on PET Nonwovens

WANG Hongbo, WEI Qufu, GAO Weidong

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

**Abstract** Nanostructured silver films of different thicknesses are deposited on PET nonwovens by magnetron sputtering to study the impact of film thickness on surface morphology of film and conductivity. Atomic Force Microscope (AFM) is employed to analyze the surface morphology of the silver film and the grain size of the silver particles, and the relationship between film thickness and ductivity is analyzed. The test results showed that the silver film gradually assumes continuous covering state as film thickness increases. When the film thickness reaches the critical thickness, the film becomes more compact and grows more uniformly, and the film has less defects. As the film thickness increases, the electroconductivity is improved, and the electrical resistivity achieves the lowest value when the film thickness equals to the critical thickness.

**Key words** PET, nanostructured silver film, conductivity, magnetron sputtering, AFM

以纺织材料作为基材沉积纳米金属薄膜可制得理想的功能纺织材料。纺织材料表面纳米结构镀层功能化, 可用于开发纤维太阳能电池、纺织电磁波屏蔽、纤维传感器、抗菌纺织面料和医用敷料等<sup>[1~4]</sup>。目前国内外制备纳米结构薄膜的方法大致有溶胶-凝胶法、CVD法、溅射法等。其中以溶胶-凝胶法制备纳米结构Ag薄膜较多, 采用此法制备薄膜的工艺简单易行, 但薄膜不够均匀、致密, 附着力差, 膜层容易脱落, 难以适应长期、循环应用。化学镀层技术<sup>[5]</sup>也被用来在纺织材料表面沉积银镀层, 但化学镀层是在反应液中进行, 会产生加工污染。而用磁控溅射法制备薄膜, 膜层结构均匀、致密, 性能优良, 薄膜与基材附着牢固, 因此在导电、防静电、防辐射、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选择金属、玻璃以及陶瓷等作为基材, 在机械、电子和陶瓷等领域应用广泛<sup>[6]</sup>, 而采用纺织材料等柔性材料作为基材的研究鲜有报道。在磁控溅射法制备纳米结构薄膜的工艺中, 气体压强、溅射功率、溅射时间、基底温度等对薄膜性能均有重要影响。本文着重研究金属Ag薄膜厚度对纳米结构Ag薄膜表面形貌及粒径影响, 及其对薄膜导电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

选择涤纶(PET)纺粘非织造布(100g/m<sup>2</sup>)为基材。采用国产JZCK-420B高真空多功能磁控溅射设备(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), SX-1934型四探针测试仪(苏州百神科技有限公司)。

### 1.2 实验内容

#### 1.2.1 基材的预处理

为了提高银膜在基材表面的附着性能, 先将300ml蒸馏水倒入1000ml烧杯中, 再倒入300ml丙酮, 放入基材, 为防止丙酮挥发, 立即用保鲜膜将烧杯口封严; 然后放入超声波清洗器中, 打开电源, 震动清洗30min; 结束后取出基材, 用蒸馏水清洗多次直到无刺激性气味; 放入烘箱在50℃下烘干, 取出备用。

#### 1.2.2 纳米银薄膜制备

磁控溅射镀膜法是利用高频电场使氩气发生电离, 电离产生的正离子高速轰击靶材, 在磁场的控制下使靶材上的银原子

\* 教育部科学技术研究重点项目资助(106089)

王鸿博: 男, 1963年生, 教授, 主要从事功能纺织材料的研究 E-mail: wxwanghb@163.com

溅射出来,在 PET 基材上沉积 Ag 薄膜。选用高纯金属 Ag 靶材,靶与衬底间距为 60mm。反应磁控溅射的频率为 13.56MHz,输出功率 3kW。为使溅射出的银粒子能均匀附着在基材上,减少因银原子入射方向而带来的自身阴影效应,实验过程中,样品架以 20r/min 的速度旋转。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  $5 \times 10^{-4}$  Pa,然后充入高纯氩气(99.999%)为反应气体。制备试样的实验条件为:功率 120W、溅射气压 3Pa;工作气体 Ar,气流速度 20sccm;溅射电压 600V、电流 0.35A,溅射基体的温度为室温。衬底采用水冷,用热电偶测量其温度值。薄膜厚度用(FTM-V)膜厚监控仪控制。

表 1 制备样品编号

Table 1 Preparation parameters of each sample

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8
厚度/nm	25	50	75	100	200	300	400	500

1.2.3 薄膜形貌表征及性能测试

薄膜形貌采用原子力显微镜表征;薄膜的方块电阻采用 SX-1934 四探针测试仪测试(测试条件:温度 23℃,相对湿度 65%)。

2 实验结果与分析

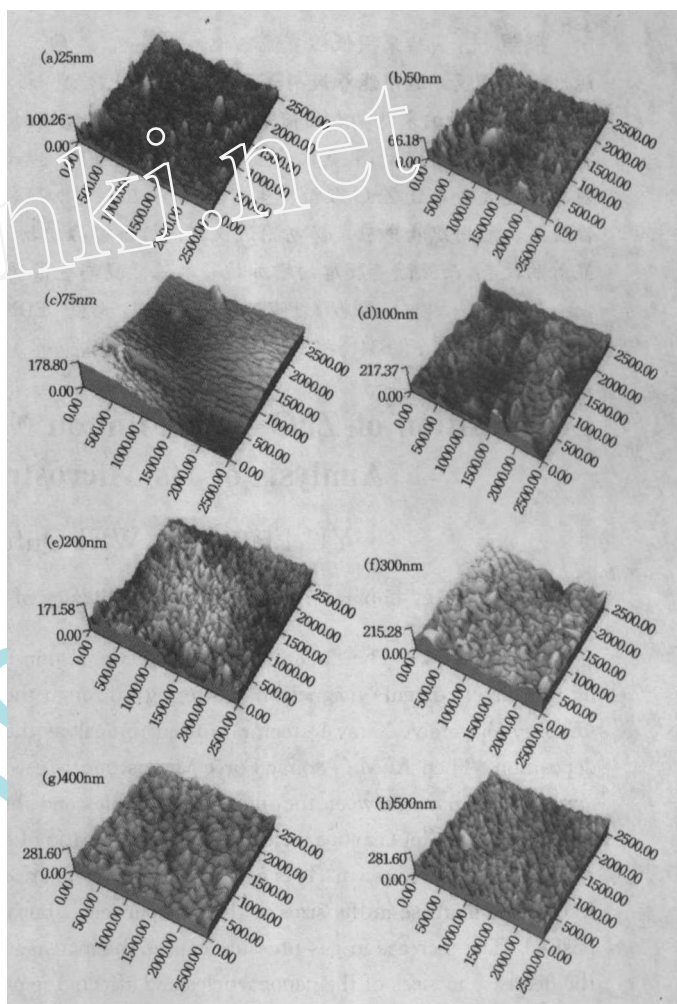
2.1 膜厚对纳米结构 Ag 薄膜表面形貌影响

根据薄膜制备工艺条件,通过膜厚仪控制制备了不同厚度的纳米银薄膜,图 1 为不同厚度银薄膜的 AFM 形貌图。从图中可以看出,银薄膜由颗粒状粒子组成,粒子的大小有较好的均匀性,在扫描范围内仅有少量的尺寸较小的团聚。Ag 颗粒都均匀地覆盖在基材纤维表面,粒子间隙较小,分布较均匀。但实际上,薄膜的表面形貌随着膜厚的增加有着明显的区别,当膜厚为 25nm 时,见图 1(a),薄膜处于生长初期,此时还没有形成连续结构,表面缺陷较多,起伏较大;随着膜厚的增加,(见图 1(b)~(d)),薄膜继续生长,表面逐渐形成连续结构,其致密度也逐渐改善,生长更均匀,缺陷减少,颗粒尺寸逐步增大(见表 2);但是当膜厚增加到 300nm 之后,见图 1(e)~(h),薄膜的表面缺陷又稍有增多,均匀性有所下降,其原因在于在不同溅射时间、不同厚度下,所对应的薄膜生长阶段和等离子体环境不同所致。从表 2 可以看出,当在薄膜厚度大于 300nm 时,纳米银颗粒的直径随着薄膜厚度的增大,变化趋势不明显。这是由于磁控溅射银薄膜的生长类型属于核生长型<sup>[10]</sup>,到达基材的原子首先凝聚成核,后续飞来的原子不断集聚在核附近使核在三维方向上不断成长,经过小岛阶段、网络阶段之后形成连续薄膜,因此在薄膜厚度较小时,颗粒的直径不断增大;同时随着溅射时间的延长,从靶中溅射出来的银原子数量增多,沉积到基材表面的 Ag 原子/原子团密度流增加,导致颗粒生长速度加快,来不及扩散,从而使颗粒直径增大<sup>[11]</sup>。后续原子不断集聚在原先的核上,除使其增大之外,还会在沟道之间形成新的核,后续的原子也集聚在新形成的核上,使新核不断长大,覆盖住原先颗粒的一部分,如此此起彼伏,不断重复,薄膜越来越致密,颗粒大小越来越均匀。

表 2 不同厚度纳米银薄膜颗粒的平均直径

Table 2 Average diameter of silver film particulate with different thicknesses

薄膜厚度/nm	25	50	75	100	200	300	400	500
平均颗粒直径/nm	47.9	56	62.4	65.5	67.1	69.8	69	64.9



(扫描范围 2500nm×2500nm)

图 1 不同厚度银薄膜的 AFM 形貌图

Fig. 1 AFM images of silver films of different thicknesses

2.2 膜厚对纳米结构 Ag 薄膜导电性能影响

表 3 为不同厚度薄膜的方块电阻( $R_{\square}/m\Omega$ )。从表 3 可以看出,平均方块电阻随着膜厚的增加而下降,即从 1531 mΩ 降低到 64mΩ。图 2 所示为不同厚度薄膜的电阻率,电阻率由方块电阻与薄膜厚度的乘积得到。由于纺织纤维的重叠纠结,纺织品的表面起伏较大,在厚度为 25nm 时,溅射上去的纳米银未能在织物上形成连续的薄膜,因此无法测得其电阻。当厚度大于 50 nm 时,纳米银薄膜在织物上呈现良好的导电性能。从图 3 可以看出,薄膜的电阻率随膜厚的增加而下降,在薄膜厚度较小时,厚度对其电阻率的影响较大,主要是薄膜的连续性不断得到增强,同时,在薄膜厚度为 300nm 时,薄膜的电阻率达到最小值,随后电阻率随膜厚的增加有缓慢增加。这一结果实际上与膜厚对表面形貌的影响基本相符。其原因是与 PET 非织造布

(下转第 98 页)

果<sup>[12]</sup>。

### 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,谭伟. 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<sup>[12]</sup>,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 <sub>□</sub> /mΩ)	/	1531	642	455	154	102	78	64
电阻率/(10 <sup>-3</sup> Ω·cm)	/	76.6	48.2	45.5	30.8	30.6	31.2	32

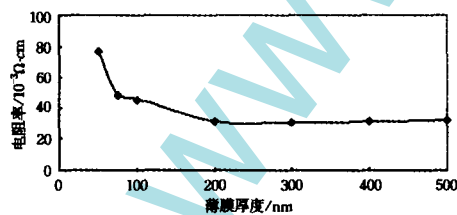


图 2 薄膜厚度与薄膜电阻率的关系

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