

磁控溅射法沉积纳米 Cu 薄膜的性能研究*

郭俊婷,徐 阳

(江南大学 生态纺织教育部重点实验室,江苏 无锡 214122)

摘要: 采用卷绕型磁控溅射设备在涤纶(PET)针刺毡表面沉积了纳米结构 Cu 薄膜,利用 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜的组分和结晶状态进行了分析,用原子力显微镜(AFM)分析了不同溅射工艺参数对纳米 Cu 薄膜微观结构和颗粒直径的影响,并较为系统地分析了溅射功率、工作气压和沉积时间对镀铜 PET 针刺毡导电性能的影响。结果表明,增大溅射功率,镀铜 PET 针刺毡导电性和 Cu 膜均匀性变好,但应控制在 6 kW 以下;随工作气压的增大,薄膜方块电阻先减小后增大,薄膜厚度更加均匀;随着沉积时间的延长,Cu 粒子的直径增大,Cu 膜的导电性和均匀性明显变好。

关键词: 卷绕型磁控溅射;纳米结构 Cu 薄膜;X 射线衍射仪;原子力显微镜(AFM);导电性能

中图分类号: TS176.5

文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2015.05.024

1 引言

PET 针刺毡由于具有独特的网络结构、丰富的表面积和均匀的孔隙等优异性能,在许多领域有着广阔的应用前景,但由于其表面惰性,又限制了其性能和应用。为了改善其表面性能,开发具有抗静电功能的 PET 针刺毡,表面改性技术逐渐受到重视^[1]。目前表面改性的方法多种多样,主要有溶胶-凝胶法、化学气相沉积法和溅射法等^[2-3]。其中,磁控溅射镀膜不仅具有操作简单、对环境无污染、低温溅射等特点,而且制备的样品性能优良,膜层结构均匀致密,薄膜与基材的结合强度高,因此被广泛应用于材料表面改性^[4-7]。

磁控溅射是一种应用较广物理气相沉积方法,利用磁控溅射技术在柔性基材上沉积不同组分的薄膜可制备出有特殊功能的新型纺织品,如紫外线屏蔽材料、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,提高产品的档次和附加值^[8]。本文采用卷绕型磁控溅射设备在 PET 针刺毡上沉积金属 Cu 纳米薄膜,着重研究了溅射功率、工作气压和沉积时间等工艺参数对纳米 Cu 薄膜的微观结构、颗粒尺寸的影响,并给出了磁控溅射工艺参数与薄膜导电性之间的关系。

2 实验

2.1 实验材料

涤纶针刺毡(江苏菲特滤料有限公司,面密度 500 g/m²),幅宽 800 mm;纯度为 99.99%的金属铜靶,尺寸为 957 mm×90 mm×6 mm。

2.2 实验设备

JZCK-800 高真空卷绕磁控溅射设备(沈阳聚智科技开发有限公司),设备示意图如图 1 所示。该设备具有 3 个矩形靶(其中,中频靶 2 只、射频靶 1 只),最大卷装直径为 400 mm,溅镀有效宽度为 800 mm,常用镀膜速度为 1~20 m/min,卷绕张力 20~100 N 可调,实验所用的电源为中频电源,最大功率为 30 kW。

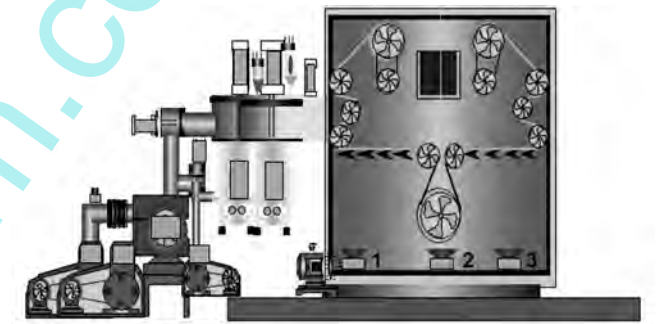


图 1 高真空卷绕磁控溅射设备示意图

Fig 1 Diagrammatic drawing of high vacuum winding magnetron sputtering equipment

实验中用到的其他设备有:D8 Advance 型 X-射线衍射仪(Bruker AXS 公司);CSPM4000 型原子力显微镜(AFM)(广州本原科技有限公司),扫描模式为接触式;SZT-2A 四探针测试仪(苏州同创电子有限公司)。

2.3 样品的制备与表征

在室温条件下,将幅宽为 800 mm 的 PET 针刺毡卷装安装在卷绕型磁控溅射镀膜机的放料辊上,采用中频电源对其进行溅射镀 Cu。首先将真空室抽至本底真空 1.0×10^{-2} Pa,然后充入纯度为 99.99%的 Ar 作为工作气体,保持样品以 1 m/min 的速度向收料辊运动,改变溅射工艺参数在 PET 针刺毡表面沉积 Cu 薄膜。

* 基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2012AA030313);2012 江苏科技支持计划(工业)资助项目(SBE201201094)

收到初稿日期:2014-07-29

收到修改稿日期:2014-10-22

通讯作者:徐 阳,E-mail: zh3212@vip.sina.com

作者简介:郭俊婷(1990-),女,安徽六安人,在读硕士,师承徐阳副教授,从事功能纺织材料研究。

采用 X 射线衍射仪(XRD)对沉积纳米结构 Cu 薄膜前后 PET 针刺毡的表面成分及 Cu 薄膜的晶态结构进行了分析。为了研究所沉积薄膜的微观结构,在原子力显微镜接触模式下对样品表面形貌进行扫描成像,并用图像后处理软件 CSPM Imager 对原子力显微镜扫描的表面形貌图进行分析。采用 SZT-2A 四探针测试仪对不同工艺参数条件下沉积的 Cu 薄膜的方块电阻进行表征。此外,用不同位置的导电性来衡量镀层在基材幅宽方向上的厚度均匀性。检验方法为在样品横向位置上每隔 20 mm 取一个测量点,用四探针测试仪分别测量其方块电阻值,取其平均值并计算其标准差和变异系数 CV 值,即能反应该试样表面镀层的导电性及其均匀性。测试条件:温度 23 ℃,相对湿度 65%。

3 结果与分析

3.1 表面元素分析

在溅射功率 5.5 kW、溅射压强 1.0 Pa、卷绕速度为 1 m/min 条件下,对 PET 针刺毡溅射镀膜 1 次。采用 X 射线衍射仪分别对镀膜前后的 PET 针刺毡进行表征,得到的 XRD 图谱如图 2 所示。

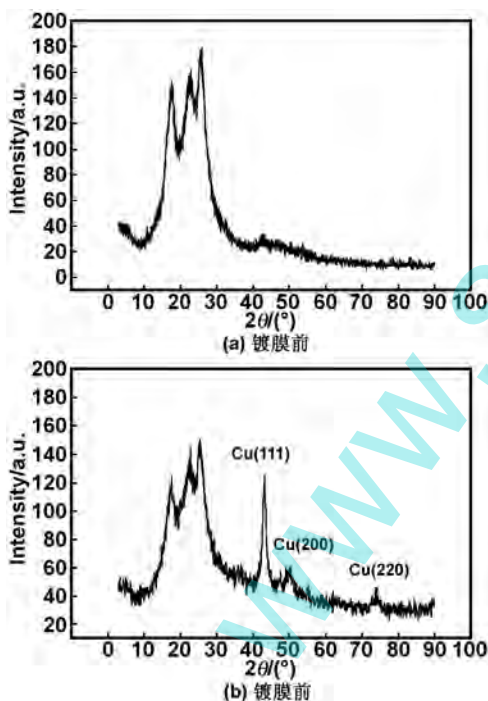


图 2 沉积铜薄膜前后 PET 针刺过滤毡的 XRD 图
Fig 2 XRD spectra of PET needled felt before and after depositing Cu

从图 2(a)可以看出, 2θ 在 15~25° 时,有 3 个尖锐的峰,为聚酯纤维的衍射晶峰,图中看不出铜的衍射峰。从图 2(b)可以看出,除了聚酯纤维的衍射峰之外,还在 $2\theta=43.297, 50.433$ 和 74.130° 处出现了 3 个衍射峰。借助 MDI Jade 5.0 软件标准粉末和 X 射线衍射标准卡第 04-0836 号纯金属 Cu 晶面相比较,三衍射峰分别对应 04-0836 号纯金属 Cu(111)、Cu(200)和

Cu(220)择优取向的衍射峰,说明铜元素存在于该薄膜中。并且从图中可以看出 3 个衍射峰都较为尖锐,说明 Cu 膜结晶情况良好。

3.2 溅射工艺对 Cu 薄膜微观结构的影响

3.2.1 溅射功率对 Cu 薄膜微观结构的影响

保持工作气压 1.0 Pa、卷绕速度 1 m/min 不变,分别在溅射功率为 2, 4, 6 和 8 kW 条件下对 PET 针刺毡基材进行溅射镀膜 1 次。用原子力显微镜(AFM)对不同溅射功率下沉积的纳米结构 Cu 薄膜的微观结构进行表征,结果如图 2 所示;用图像分析软件 imager 对薄膜的颗粒直径进行了分析,得到颗粒直径大小见表 1。

表 1 溅射功率与 Cu 薄膜颗粒直径的关系

Table 1 The relationship between sputtering power and the diameters of Cu thin film particles

溅射功率/kW	2	4	6	8
粒子直径/nm	55.59	63.48	127.87	256.89

如图 3 和表 1 所示,在功率为 2 kW 时,Cu 粒子分布较为均匀,仅有少量的团聚,此时的颗粒直径也较小,为 55.59 nm。随着溅射功率的增加,Cu 粒子的形貌与直径都发生了变化,粒子的团聚增多,颗粒直径逐渐增大;当溅射功率达到 8 kW 时,Cu 薄膜不再是平整规则的颗粒状,而是由尺寸很大的团聚核构成,此时团聚核的平均直径为 256.89 nm。这是因为溅射功率的增加导致轰击靶材的 Ar^+ 能量增大,使得单位时间内溅射出的 Cu 原子数量更多,Cu 原子在到达基材之前碰撞成核或团聚的概率也就更大,从而导致颗粒直径增大。但是,过高的溅射功率会导致溅射速率过大,沉积在基材上的原子来不及扩散、排列形成较稳定的结晶状态,造成薄膜组织不稳定,导致 Cu 粒子发生畸变。因此,溅射功率不易过大。

3.2.2 工作气压对 Cu 薄膜微观结构的影响

图 3 为保持溅射功率 5.5 kW,卷绕速度 1.0 m/min,在工作气压分别为 0.8, 1.3 和 2.5 Pa 条件下溅射 1 次所得的纳米 Cu 薄膜的 AFM 形貌图,与 AFM 形貌图相对应的薄膜颗粒直径如表 2 所示。

表 2 工作气压与 Cu 薄膜颗粒直径的关系

Table 2 The relationship between work pressure and the diameters of Cu thin film particles

工作气压/Pa	0.8	1.3	2.5
粒子直径/nm	97.4	120.8	86.64

由图 4 和表 2 可以看出,随着工作气压的增大,Cu 膜的颗粒直径先增大后减小。这是因为,在一定范围内随着工作气压的增大,溅射速率增大^[9],Cu 原子的表面迁移量增大,并且单位时间内溅射出更多的 Cu 原子,使 Cu 原子更容易碰撞成核形成直径较大的颗粒。但是,当工作气压继续增大时,腔体内的氩气密度

较大,溅射出的 Cu 原子与氩气分子的碰撞次数大量增加,这导致 Cu 原子的平均自由程和能量大大减小,

使到达基材的 Cu 原子数量减少,因此相同时间内沉积的薄膜厚度和颗粒直径均减小。

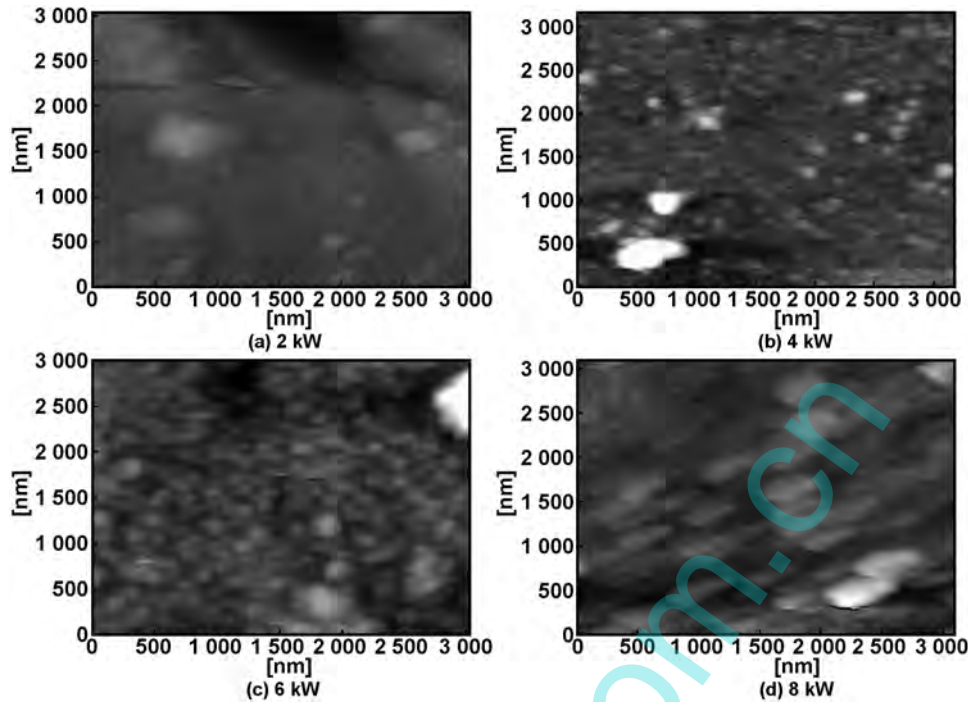


图 3 不同溅射功率条件下镀铜 PET 针刺毡表面 AFM 分析

Fig 3 AFM analysis on the surface of copper coated PET needed felt Under the condition of different sputtering

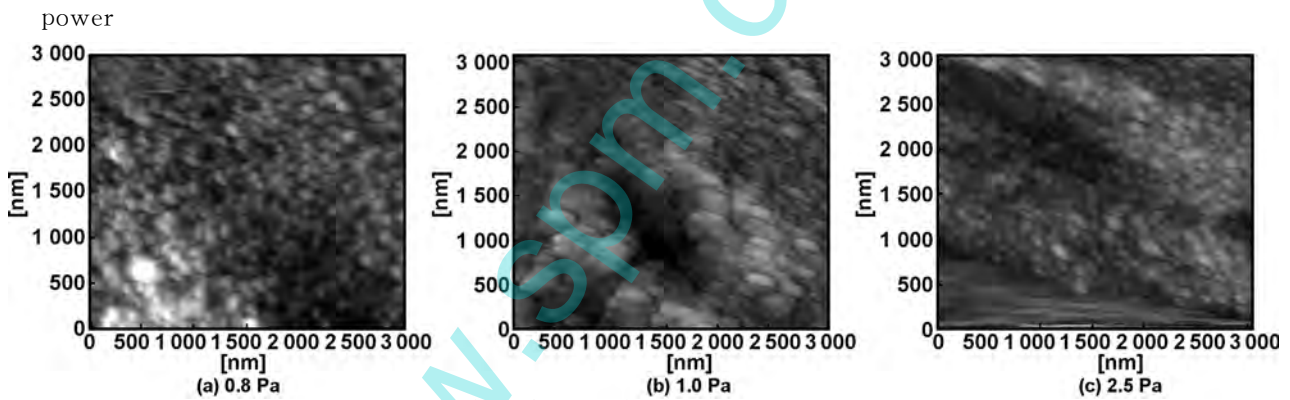


图 4 不同工作气压条件下镀铜 PET 针刺毡表面 AFM 分析

Fig 4 AFM analysis on the surface of copper coated PET needed felt Under the condition of different work pressure

3.2.3 沉积时间对 Cu 薄膜微观结构的影响

保持溅射功率 5.5 kW,工作气压 1.0 Pa,卷绕速度 1.0 m/min 不变,镀膜次数分别为 1,3 和 5 次时,PET 表面沉积的纳米铜薄膜 AFM 形貌分析如图 4 所示。由于本文使用的是连续卷绕型磁控溅射设备,不易给出精确的镀膜时间,实验中通过控制基材的卷绕方向,让其往复运动,改变在基材上的镀膜次数来表示镀膜时间。

表 3 沉积时间与 Cu 薄膜颗粒直径的关系

Table 3 The relationship between deposition time and the diameters of Cu thin film particles

镀膜次数	1	3	5
粒子直径/nm	105.2	118.7	175.6

从图 5 可以看出,随着镀膜次数的增加,即沉积时间的延长,粒子之间的间隙越来越小,Cu 粒子均匀的覆

盖在基材表面;同时,结合表 4 可以得知,薄膜的颗粒直径在不断增大。这是因为延长沉积时间,从 Cu 靶材表面溅射出的原子数目增多,使得沉积到基材表面同一点的 Cu 原子数增多,凝聚成核,从而使薄膜表面颗粒直径增大。后续原子不仅继续聚集在最先形成的核上,还会在间隙处形成新的核,新的核也会不断增大,使得薄膜变得更加致密均匀。

3.3 溅射工艺参数对 Cu 薄膜导电性能的影响

3.3.1 溅射功率对 Cu 薄膜导电性能的影响

表 4 为不同溅射功率条件下沉积 Cu 薄膜样品的方块电阻值。从表 4 可以看出,样品的方块电阻随着溅射功率的增大而减小,导电性能变好。当溅射功率为 2 kW 时,沉积铜薄膜 PET 针刺毡方块电阻为 33 894.48 Ω/□。这由于溅射功率较低时轰击靶材的

能量较小,溅射速率较低,相同时间内到达基材的纳米铜粒子较少,膜厚较薄且连续性较差,所以导电性能较差。

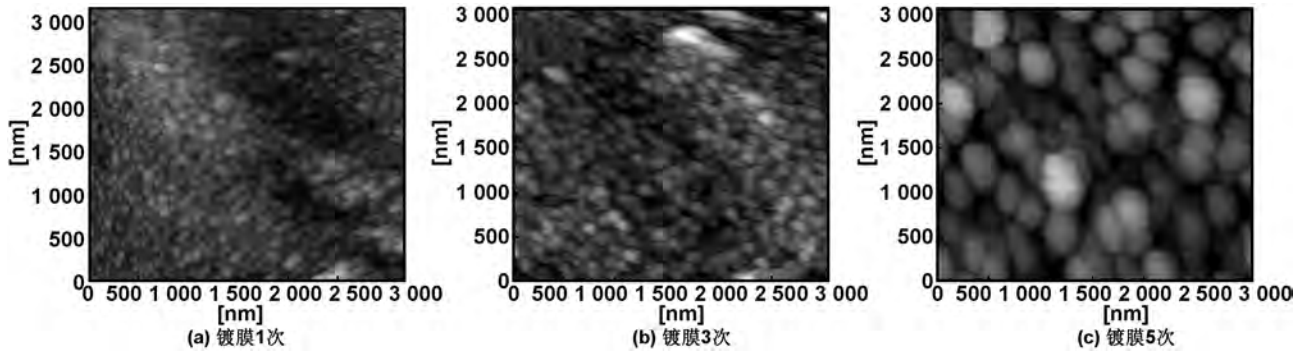


图5 不同沉积时间条件下镀铜 PET 针刺毡表面 AFM 分析

Fig 5 AFM analysis of copper coated PET needled felt under the condition of different deposition time

当功率增加时,相同时间内到达基材表面的铜粒子数增多,膜厚增加且膜表面结构较为致密;同时,溅射出的铜粒子动能较大,使得电子在薄膜中的迁移能力强,薄膜方块电阻值减小,导电性能变好。

表4 不同溅射功率下沉积 Cu 薄膜方块电阻

Table 4 Square resistance of copper film deposited under different sputtering power

溅射功率/kW	2	4	6	8
方块电阻/ $\Omega \cdot \square^{-1}$	33 894.48	16.82	4.22	2.12
标准差/S	53 862.57	9.08	1.78	1.95
变异系数/CV $\cdot \%^{-1}$	158.91%	53.98%	42.18%	91.98%

另外,从变异系数的变化中可以看出,随着溅射功率的增大,薄膜的均匀性先变好,在功率为 6 kW 时变异系数最小,此时薄膜的厚度均匀性最佳,当功率继续增加时,变异系数值增大,薄膜厚度均匀性变差。一般来说,溅射功率增加,靶材表面起辉面积增大,溅射均匀性提高,从而沉积薄膜的厚度均匀性有所改善^[10]。然而,当功率过大时,会在薄膜内部累积较高的能量,使薄膜产生一定的内应力,原子堆积时的结晶性较差,进而使得薄膜结构不稳定,导致薄膜颗粒均匀性和致密性变差。

3.3.2 工作气压对 Cu 薄膜导电性能的影响

表5为不同工作气压条件下沉积铜薄膜方块电阻值。

表5 不同工作气压下沉积铜薄膜方块电阻

Table 5 Square resistance of copper film deposited under different working pressure

工作气压/Pa	0.8	1.3	2.5
方块电阻/ $\Omega \cdot \square^{-1}$	28.13	5.11	46.47
标准差/S	24.25	3.99	25.69
变异系数/CV $\cdot \%^{-1}$	86.21%	78.08%	55.28%

从表5可以看出,工作气压由 0.8 Pa 增大到 1.3 Pa 时,薄膜的方块电阻急剧下降,由 28.13 Ω/\square 减小到 5.11 Ω/\square ,但是,当工作气压继续增大时,薄膜方块电阻又增大。这可能是因为,在工作气压小于一定值时,氩气量对溅射过程起主要的影响作用。

在工作气压为 0.8 Pa 时,腔体内的氩气量过低,轰击靶材的高能粒子较少,溅射出的 Cu 原子较少,形成的 Cu 膜较薄且连续性较差,致使其导电性较差。随着工作气压的增大,腔体内的氩气量增加,电离出的高能 Ar^+ 增多,轰击出的 Cu 原子大量增加,薄膜厚度增大,并且更加致密,因此方块电阻减小。当工作气压继续增大时,溅射过程中与 Ar^+ 之间的碰撞次数增加使到达基材的原子动能减小,薄膜的结晶情况较差,晶粒尺寸小,薄膜厚度减小,薄膜的导电性能下降,并且在工作气压越大的条件下沉积的薄膜导电性越差^[11-12]。此外,从变异系数的变化不难发现,随着工作气压的增加,薄膜的均匀性有所改善。这是因为,增大工作气压,Cu 原子在飞向基材的过程中与氩气分子的碰撞机率增加,Cu 原子的分布趋于平滑,从而薄膜厚度均匀性得到改善^[13]。

3.3.3 沉积时间对 Cu 薄膜导电性能的影响

表6为在不同镀膜时间条件下沉积的铜薄膜方块电阻值。

表6 不同沉积时间下沉积铜薄膜方块电阻

Table 6 Square resistance of copper film deposited under different deposition time

镀膜次数	1	3	5
方块电阻/ $\Omega \cdot \square^{-1}$	4.77	3.02	2.15
标准差/S	3.32	0.86	0.55
变异系数/CV $\cdot \%^{-1}$	69.60%	28.47%	25.58%

从表6可以看出,随着沉积时间的增加,薄膜的方块电阻逐渐减小,导电性能增加,变异系数也在减小,说明薄膜的均匀性和连续性在变好。在溅射镀膜初期,沉积到基材上的纳米 Cu 粒子首先形成不连续的岛状结构,颗粒大小分布不均匀,导致薄膜表面结晶状态较差,电子迁移率较低,膜层导电性能较差;延长沉积时间,后续靶材原子填充空隙,形成连续的薄膜,使镀层变得致密起来,从而薄膜结晶度有所提高,减弱了晶粒散射效应,使得电子迁移率增加,导电性增强;另外,随着沉积时间的延长,薄膜厚度增加,薄膜的导电性和厚度均匀性变好^[9]。

4 结 论

系统研究了采用卷绕型磁控溅射设备在PET针刺毡表面构建纳米Cu金属薄膜的工艺参数对薄膜表面微观结构及其导电性能的影响。经分析得到以下结论:溅射功率、工作气压和沉积时间对薄膜表面微观结构及其导电性能有很大影响。随着溅射功率的增加,Cu粒子的团聚增多,颗粒直径逐渐增大,导电性得到改善。但溅射功率不易过大,否则会造成Cu粒子发生畸变,薄膜均匀性变差。在工作气压小于一定值时,随着工作气压的增加,薄膜厚度增大,并且更加致密,方块电阻减小;若工作气压过大,相同时间内沉积的薄膜厚度和颗粒直径均减小,导电性变差。延长沉积时间,从Cu靶表面溅射出的原子数目增多,薄膜颗粒直径增大,薄膜的导电性和厚度均匀性变好。

参考文献:

- [1] Deng Bingyao, Yan Xiong, Wei Qufu. Preparation and conductivity of the nonwovens deposited with nanostructured aluminum thin films[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(11): 44-47.
- [2] Wang Yingying, Wei Qufu, Li Qi, et al. The analysis of microstructure of indium tin oxide thin films deposited on polyester spunbonded nonwovens[J]. Materials Review, 2007, 27(1): 72-74.
- [3] Hong Jianhan, Wang Hongbo, Wei Qufu. AFM analysis and conductivity of nano-structured silver film deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Textile Research, 2006, 27(9): 14-17.
- [4] Deng Bingyao, Yan Xiong, Wei Qufu. AFM and transmittance analysis of nonwovens deposited with ZnO film[J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(2): 36-39.
- [5] Meng Lingling, Wei Qufu, Huan Xinmin. Characterization

of polyester fabric covered with copper film by radio frequency magnetron sputtering[J]. Industria Textile, 2012, 63(5): 232-237.

- [6] Takeda S, Suzuki S, Odaka H, et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 338-344.
- [7] Kelly P J, Arnell R D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications[J]. Vacuum, 2000, 56(3): 159-172.
- [8] Li Ying, Wang Hongbo, Gao Weidong. Structure and properties of nano-copper thin film deposited on carbon fiber fabric by magnetron sputtering[J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(9): 10-14.
- [9] Wang Lin, Yu Ouming, Hang lingxia, et al. Influence of the working gas pressure on the deposition rate in magnetron sputtering for thin coating[J]. Vacuum, 2004, 41(1): 9-14.
- [10] Wen Peigang, Yan Yue, Zhang Guanli, et al. Influences of the process on thickness uniformity of films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2007, 27(3): 66-68.
- [11] Fu Engang, Zhang Daming, Zhang Gong, et al. Operation gas (argon) pressure dependence of the performances of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2003, 35(5): 543-547.
- [12] Li Jianping, Wu Yangwei, Guan Guiqing, et al. Influences of sputtering and Ar pressure on the optical and electrical properties of Cr thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Fujian Normal University, 2012, 28(5): 52-58.
- [13] Hong Jianhan, Wang Hongbo, Wei Qufu. Effect of Ar's pressure on microstructure and conductivity of nano-structured silver films deposited on PET by magnetron sputtering[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 83-85.

Study on the performance of nano-copper film deposited by magnetron sputtering

GUO Jun-ting, XU Yang

(Key Laboratory of Science and Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Nano-copper film was deposited on polyester needle-punched filter felt by winding type magnetron sputtering equipment. The components and crystalline state of nano-copper film were analyzed by using X-ray diffractometer (XRD). Atomic force microscope (AFM) was also used to characterize the microstructures of Cu thin films deposited on the surface of PET needled felt. The influence of the sputtering power, working pressure and deposition time on conductivity of copper coated PET needled felt was investigated systematically. Experimental results show that the conductivity and uniformity of copper film become better while the sputtering power is increased. But it should be controlled under 6 kW. With the increase of working pressure, the square resistance of Cu thin film increases with the decrease in the first, and thin film thickness become more uniform. As the extension of deposition time, the diameters of the copper particles increase, while the conductivity and uniformity of copper film significantly better.

Key words: winding type magnetron sputtering; nano-copper film; X-ray diffractometer (XRD); atomic force microscope (AFM); conductivity