

PET基纳米 Ag 薄膜导电及电磁屏蔽性能研究

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)

Growth and Shielding Properties of Ag Films on Polyethylene Terephthalate Substrates

Wang Hongbo*, Wei Qifu, Gao Weidong

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

Abstract Silver films have been successfully grown by magnetron sputtering on non-woven polyethylene terephthalate (PET) substrates for the first time. Surface morphology and electromagnetic shielding properties were characterized with atomic force microscopy (AFM). The results show that the thickness of Ag nano-particulated films considerably affects its electromagnetic shielding. For example, in the range of 100 MHz ~ 1200 MHz, the shielding efficiency of 100 nm thick Ag film varies from 20.7 dB ~ 29.3 dB; whereas Ag films, thicker than 50 nm, have efficiencies over 98%.

Key words Nanostructured silver film, Electroconductivity, Electromagnetic shielding properties, Shielding efficiency, Magnetron sputter

摘要 为了研究纳米 Ag 薄膜厚度对导电及电磁屏蔽性能的影响,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,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及屏蔽性能之间的关系;并用网络测试仪测试了不同厚度样品的电磁屏蔽效能。实验结果表明:在 100 MHz ~ 1200 MHz 内,100 nm 的 PET 基纳米 Ag 薄膜的电磁屏蔽效能 在 20.7 dB ~ 29.3 dB 之间,50 nm 以上的 PET 基纳米 Ag 薄膜的电磁屏蔽率均达到 98% 以上。

关键词 纳米银薄膜 导电性能 电磁屏蔽 屏蔽效能 磁控溅射

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1672-7126(2008)01-037-05

以纺织材料作为基材沉积纳米 Ag 薄膜,可制得理想的功能纺织材料。纺织材料表面纳米结构银镀层功能化,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^[1-8]。目前国内外制备纳米结构 Ag 薄膜的方法大致有溶胶-凝胶法、CVD 法、溅射法等方法。国内多采用溶胶-凝胶法制备纳米结构 Ag 薄膜,采用此法制备薄膜的工艺简单易行,但制备出来的薄膜不够均匀、又不致密,且附着力差,膜层容易脱落,难以适应长期、循环应用。化学镀层技术^[8]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,薄膜与基材附着牢靠,因此在导电、

抗静电、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^[9],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 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均有重要影响。本文着重研究 Ag 薄膜厚度对纳米结构 Ag 薄膜表面形貌影响,研究 Ag 薄膜厚度对薄膜导电性能和电磁屏蔽性能的影响。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

选择涤纶纺粘非织造布 (100 g/m²),制备外径

收稿日期:2007-02-12

基金项目:教育部科学技术研究重点项目资助(No. 106089);教育部博士点专项基金项目(No. 20060295005)

*联系人:Tel:013057307010;E-mail:wxwanghb@163.com

115 mm, 内径 12 mm 的圆环状试样。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); 电磁屏蔽效能采用 Agilent-8753ES 矢量网络分析仪测试, 包括衰减器(10 dB)、同轴电缆(两根)、DN1015A 屏蔽效能测试同轴夹具。

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 300 mL 蒸馏水倒入 1000 mL 烧杯中, 再倒入 300 mL 丙酮, 放入织物, 为防止丙酮挥发, 立即用保鲜膜将烧杯口封严; 放入超声波清洗器中, 打开电源, 震动清洗 30 min; 结束后取出织物, 用蒸馏水清洗直到无刺激性气味; 放入烘箱在 50 °C 下烘干, 取出备用。

1.2.2 纳米银薄膜制备

交流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溅射出来, 在 PET 纺粘非织造布基材上沉积 Ag 薄膜。在 JZCK-420B 磁控溅射仪中用高纯金属 Ag 靶材, 靶与衬底间距为 60 mm。磁控溅射的频率为 13.56 MHz, 输出功率 3 kW。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 20 r/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, 先将真空室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa, 然后充入高纯氩气(99.999%)为工作气体。制备试样的实验条件: 功率 120 W、溅射气压为 3 Pa, 氩气流量 20 sccm, 溅射电压 600 V、电流 0.35 A, 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(FIM-V)膜厚监控仪控制。各样品的制备方法相同, 但各样品的厚度不同, 详见表 1。

表 1 制备样品编号

Tab. 1 Preparation parameters of each sample

样品	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 °C, 相对湿度 65%); 薄膜电磁屏蔽效能测试依据 ASTM D4935-99 Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar

Materials 进行, 其测试装置如图 1 所示。屏蔽材料的屏蔽效能(Shielding Effectiveness, SE)^[10]可由下式得出:

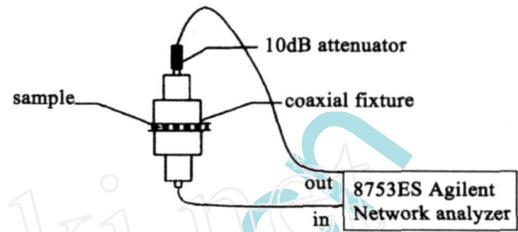


图 1 材料屏蔽效能测试装置(30 kHz ~ 1500 MHz)

Fig. 1 Schematic diagram of the test equipment for electromagnetic shielding(30 kHz ~ 1500 MHz)

$$SE(\text{dB}) = 10\lg(P_1/P_2) \text{ 或 } SE(\text{dB}) = 20\lg(V_1/V_2)$$

式中: SE—屏蔽效能, 单位 dB; P_1 —有屏蔽材料时的接收功率(W); P_2 —无屏蔽材料时的接收功率(W); V_1 —有屏蔽材料时的接收电压(V); V_2 —无屏蔽材料时的接收电压(V)。

根据 SE 值, 即由下式计算出材料对电磁波的屏蔽率(测试条件: 温度 30 °C, 相对湿度 70%, 气压 101 kPa):

$$\text{屏蔽率}(\%) = [1 - 1/\log^{-1}(SE/10)] \times 100$$

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 2 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, 在膜厚为 25 nm 时, 见图 2(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 2(b)、图 2(c), 图 2(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 300 nm 之后, 见图 2(e)、图 2(f), 薄膜的表面缺陷又稍有增多, 均匀性有所下降, 这是由于在不同溅射时间, 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 300 nm 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^[11],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增加,溅射出来的银原子数量增多,沉积到基材表面的 Ag 原子/原子团密度流随之增加,导致颗粒生长速度加快,来不及扩散,从而使颗粒直径增大^[12]。后续原子不断集聚在原先的核上使之增大之外,还会在沟道之间形成新的核,后续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。

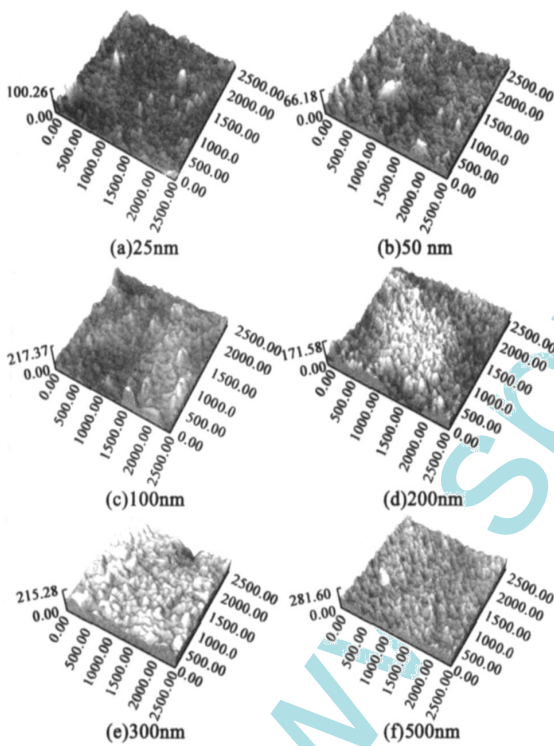


图 2 不同厚度银薄膜的 AFM 形貌图 (扫描范围 2500 nm × 2500 nm)

Fig. 2 AFM images of silver films of different thicknesses (scanning scale: 2500 nm × 2500 nm)

表 2 不同厚度纳米银薄膜颗粒的平均直径

Tab. 2 The averaged diameter of silver film particulate with different thicknesses

厚度/nm	25	50	75	100	200	300	400	500
平均粒径/nm	47.9	56	62.4	65.5	67.1	69.8	69	64.9

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/m)。可以看出,方块电阻随着膜厚的增加而下降,平均方

块电阻的范围从 1531 m 到 64 m 变化。图 3 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 25 nm 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 中可以看出,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,可以看出,在薄膜厚度为 300 nm 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^[13]。其原因是与 PET 非织造布基材的结构和平整度等有关^[14],随着膜厚的增加,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,因而其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;而随着膜厚的进一步增加,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

Tab. 3 Sheet resistances of silver films of different thicknesses

厚度/nm	25	50	75	100	200	300	400	500
方块电阻 R/m	/	1531	642	455	154	102	78	64
电阻率/ 10^{-3} cm	/	76.6	48.2	45.5	30.8	30.6	31.2	32

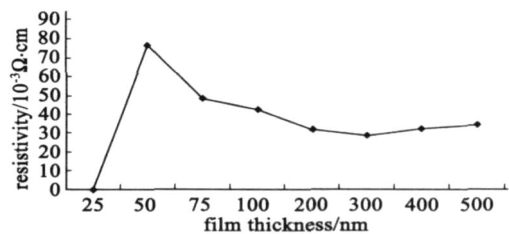


图 3 薄膜电阻率与薄膜厚度的关系

Fig. 3 The relationship between resistivity and film thickness

2.3 膜厚对纳米结构 Ag 薄膜电磁屏蔽性能的影响

溅射纳米银镀层电磁屏蔽的原理如图 4 所示^[15],当电磁波入射到一定厚度的纳米结构银膜的第一分界面上,由于波阻抗的突变,电磁波一部分被反射,剩余部分透过界面进入纳米结构银膜内,电磁波在膜中传播会产生一部分能量衰减;当透射波到达第二分界面时,又要产生反射,只剩一小部分透过

第二界面进入 PET 基体材料,同理会发生反射、吸收和多次反射,最后只有极少数电磁波进入被屏蔽空间;在上述过程中,一般把电磁波刚进入纳米结构银膜时,被反射的电磁波能量称为反射损耗,而透射波在银膜内传播过程中被衰减的那部分称为吸收损耗;在第二界面上被反射的电磁波回到第一界面上,将再次产生反射,如此循环往复,直到能量全部被衰减;人们把电磁波在两个分界面之间多次反射的衰减称为多次反射损耗^[16-17]。

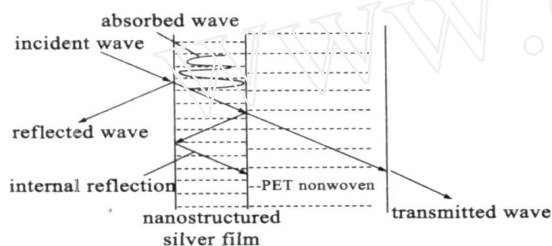


图 4 溅射镀层电磁屏蔽的原理

Fig. 4 Schematic representation of the operating principle of electromagnetic shielding of the coatings

根据电磁屏蔽理论^[10,13],屏蔽效能如下式所示:

$$SE = R + A + M$$

式中: R - 反射损耗, $R = -\lg(f^{-1})f(d)$; A - 吸收损耗, $A = (f)^{1/2}d$; M - 层内多次反射损耗, $M = \lg(1 - e^{-2d})$;

其中 f 为电磁波频率, σ 为电导率, d 为膜厚, $f(d)$ 为膜厚修正函数^[18]。

相对于一般的金属屏蔽材料,一方面由于 PET 基银膜电导率较低,厚度很薄,其吸收损耗很小,可以忽略其影响;另一方面,由于银膜厚度薄,电磁波在内部多次反射的相位很接近,能量迭加,抵消了单次反射衰减的作用,从而导致对其屏蔽有较大的负作用。因此,PET 基银膜屏蔽效能主要取决于两界面波阻抗不匹配所造成的反射损耗以及膜厚所带来的层内多次反射损耗,即 $SE = R + M$ 。

图 5 为在不同频率范围内,PET 基银膜厚度与电磁屏蔽效能 SE 和屏蔽率的关系曲线。PET 基银膜复合材料主要通过反射和吸收来实现对电磁波的屏蔽,反射损耗与金属镀层的电导率和电磁波频率有关,而吸收损耗除与镀层的电导率和电磁波频率有关外,主要受镀层厚度的影响^[19]。在低频时,材料的屏蔽效能主要来源于反射,导电性越好,反射越

强;在高频时,则主要取决于电磁波在材料内部传播时的吸收损耗。样品的测试结果表明:银膜厚度为 25 nm 的复合材料,由于连续性差,薄膜的导电能力差,而且薄膜的厚度小,因此在低频和高频段织物的屏蔽效能都较差;而当厚度达到 50 nm 以上,在织物表面可以形成连续的薄膜并且具有良好导电性能时,织物的屏蔽效能迅速增强,其屏蔽率一般可提高到 20 dB 以上,同时随着薄膜厚度的增大(导电性能的提高),织物在 30 kHz ~ 1.5 GHz 的频率范围内电磁屏蔽效能不断提高,厚度达到 100 nm 时,织物在各频率的 SE 值都达到 26 dB 以上,屏蔽率达到了 98% 以上。

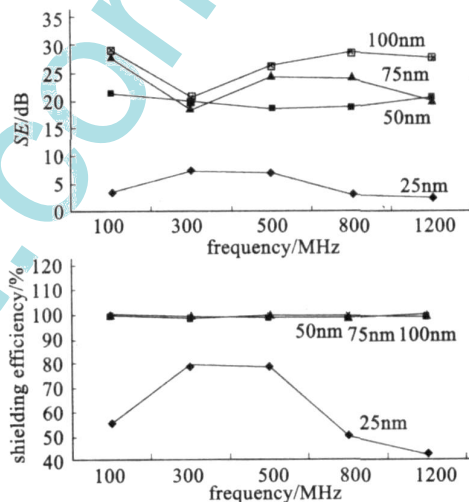


图 5 银膜厚度与电磁屏蔽效能和屏蔽率的关系

Fig. 5 Dependence of electromagnetic shielding and efficiency on 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,表面形貌随着膜厚的增加有显著变化,这主要与基材结构及其薄膜的生长阶段等离子体环境不同所导致;膜厚对导电性能影响明显,屏蔽效能及屏蔽率都规律性地随着膜厚的增加而逐渐增大,测试结果表明:在 100 MHz ~ 1200 MHz 内,100 nm 的 PET 基纳米 Ag 薄膜的电磁屏蔽效能能在 20.7 dB ~ 29.3 dB 之间,50 nm 以上的 PET 基纳米 Ag 薄膜的电磁屏蔽率均达到 98% 以上。

参 考 文 献

- [1] Banchi L. Rivista Della Technologie, 2001, 3: 62 - 69
- [2] Locher I, Proc ICEWES Conference, Cottbus, Germany, 2002:

- 25 - 27
- [3] Langenhove L Van , Hertleer C , Catrysse M , et al. Autex World Textile Conference , Gdansk , Poland , 2003 : 286 - 290
- [4] Hum A P J . Comput. Networks , 2001 , 35 : 391 - 399
- [5] Gould P . Materials Today , 2003 , 6(10) : 38 - 43
- [6] Dowling D P , Donnelly K . The solid films , 2001 , 389 - 399 : 602 - 606
- [7] Sant S B . Scripta materialia , 1999 , 4(12) : 1333 - 1339
- [8] Jiang S Q , Newton E , Yuen C W M , et al . Journal of Applied Polymer Science , 2005 , 96 : 919 - 926
- [9] 赵锡钦 . 电子机械工程 , 1999 , 79(3) : 58 - 61
- [10] 凯瑟 BE 著 , 肖华亭 , 许昌清 , 雷有华等译 . 电磁兼容原理 [M] . 北京 : 电子工业出版社 , 1985 : 101
- [11] 王力衡 . 薄膜技术 [M] . 北京 : 清华大学出版社 , 1991 : 55
- [12] 李秀杰 . 机械管理开发 . 2003 , 02 : 15 - 16
- [13] 吴玉韬 , 翁小龙 , 邓江龙 . 真空科学与技术学报 , 2006 , (5) : 372 - 376
- [14] 洪剑寒 , 王鸿博 , 魏取福 , 等 . 纺织学报 , 2006 , 09 : 14 - 17
- [15] 杨广舟 , 宣天鹏 , 冯书争 , 等 . 金属功能材料 , 2006 , 2 : 17 - 20
- [16] 吕仁清 , 蒋全兴 . 电磁兼容性结构设计 [M] . 南京 : 东南大学出版社 , 1990 : 34 - 46
- [17] 王锦成 . 化工新型材料 , 2002 , 30(7) : 16 - 19
- [18] 冯 猛 , 张羊换 , 王 鑫 , 等 . 金属功能材料 , 2005 , 3(12) : 26 - 30
- [19] 詹建朝 , 张 辉 , 沈兰萍 . 表面技术 , 2006 , 6 : 25 - 27

www.spm.com