

柔性基底上直流磁控溅射沉积金属铝膜的研究

江强, 武晓南, 周细应, 言智, 毛秀娟, 李明

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

[摘 要] 采用直流磁控溅射法在棉布、涤纶、芳纶织物上制备金属铝膜, 研究了铝膜的沉积速率、组织结构和表面形貌。结果表明: 在一定的范围内, 沉积速率随溅射功率的增大近似呈线性增加, 随溅射气压的增加先升后降; 基底材料对铝膜的组织结构有较大影响, 在涤纶和棉布上沉积的铝膜才呈现出典型的多晶态面心立方结构, 在芳纶和涤纶上获得的铝膜较棉布上的铝膜更为均匀、致密; 在一定范围内, 溅射功率的增大有助于提高铝膜质量。

[关键词] 磁控溅射; 柔性基底; 铝膜

[中图分类号] TG174.444; O484

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)01-0067-04

Research on Al Thin Films Deposited on the Flexible Base Materials

JIANG Qiang, WU Xiao-nan, ZHOU Xi-ying, YAN Zhi, MAO Xiu-juan, LI Ming

(School of Material Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

[Abstract] Al thin films were respectively deposited by DC magnetron sputtering on the flexible substrates, such as the polyester, the aramid and the cotton etc. The deposition rate, structure and surface morphology of the aluminum thin films were studied. The results show that the deposition rate increases almost linearly with increasing sputtering power in a certain range. On the other hand, the deposition rate increases with increasing working pressure then decreases when it came up to the maximum peak. The crystal structures of the films are influenced due to the different substrates. The films on the polyester and cotton only have typical polycrystalline face-centered cubic structure. The films on the aramid and polyester are more uniform density and the particles are smaller than the ones on the cotton. Within a certain range, the increase of the sputtering power does enhance the quality of the thin films.

[Key words] magnetron sputtering; flexible substrate; Al thin film

纺织材料具有柔软、透气、可折叠等优异性能, 已广泛用于服装、装饰和清洁用品等领域, 其大的表面积、纱线交织的网络结构、固有的强力及柔韧性为人们提供了一个良好的应用平台^[1]。金属薄膜是传统而又有生命力的一类膜材料, 在电子及微电子工业、能源、信息科学等领域中的应用越来越广泛。在织物表面镀金属膜, 既能使织物保留柔软、易弯曲等特性, 还能赋予其各种新的功能, 如抗静电、屏蔽电磁波、防紫外线、抗菌等^[2]。

在纺织材料等柔性基底上镀膜的方法主要有化学镀膜法、真空蒸镀法、磁控溅射法等。化学镀膜法应用广泛, 但存在镀液稳定性差、废水污染等问题。相比存

在水污染问题的湿法加工技术, 物理气相沉积(PVD)这种干法加工技术体现出很好的优势。磁控溅射镀膜法具有沉积速率高、向基材入射能量低、成膜均匀性和致密性好、污染小、易于工业化生产的优点, 同时不具有真空蒸镀法的膜层附着力差、易脱落等缺点。此外, 织物材料等许多柔性基底不耐高温, 不适宜高温真空蒸镀加工^[1]。

铝由于自身特性, 成为了目前应用最多的一种导电、导热材料, 也易于溅射获得高纯度的铝膜^[3]。运用磁控溅射镀膜法在纺织材料等柔性基底上沉积金属铝膜, 研究溅射工艺对镀铝膜柔性材料性能的影响, 具有一定意义。

[收稿日期] 2012-08-22; **[修回日期]** 2012-10-01

[基金项目] 上海市教委科技发展基金(11CX57); 上海市教委大学生创新实践计划项目(CX1121009); 上海工程技术大学研究生科研创新项目(2011yjs18); 上海高校一流学科建设计划(YLJX12-2)

[作者简介] 江强(1986—), 男, 硕士生, 主攻薄膜材料及其应用。

[通信作者] 周细应(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面工程。

1 试验

所用基底材料为棉布(市售白市布)、芳纶、涤纶(白色),呈平纹组织,试样尺寸均为4 cm×4 cm。采用FJL560D2型超高真空磁控溅射镀膜仪(沈阳科学仪器研制中心有限公司)镀铝膜,其最大功率为200 W,极限真空度为 1.0×10^{-6} Pa,靶位有6个,直流溅射电源有1个。靶材为纯度99.99%的金属铝靶,尺寸为 $\phi 60$ mm×3.5 mm。溅射气体为纯度99.999%的氩气。

首先用丙酮和无水酒精依次超声振荡清洗基底试样各15 min,以除去表层的油脂等杂质,再用去离子水冲洗干净,晾干后装入镀膜设备中。依次打开总电源、机械泵、高分子泵,直至本底真空度优于 2.0×10^{-4} Pa。充入高纯氩气,并固定气流量为30 mL/min(标准状态),靶基距为70 mm。镀膜前,对铝靶预溅射10 min,以除去表层的污染物。为了避免微粒物落到基材上,采用基材在上、磁控溅射靶在下的安装结构,即由下向上溅射。为了控制沉积温度,减少织物基材的变形,保证镀层的质量,采用水冷却来控制基底的温度。

用TENCOR a-STEP500膜厚仪(美国TENCOR公司)测出每一铝膜样品的平均厚度,计算沉积速率。用S-3400N型扫描电子显微镜(日本日立公司)观察铝膜样品的微观形貌。用X'Pert Pro XRD装置(荷兰帕纳科公司)分析铝膜的组织结构,扫描角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$,采取连续扫描的方式。

2 结果与讨论

2.1 溅射功率和气压对沉积速率的影响

2.1.1 溅射功率的影响

溅射气压1.2 Pa、溅射时间1 h时,涤纶基底上铝膜的沉积速率与溅射功率的关系如图1所示。由图1可见,随着溅射功率的增大,铝膜的沉积速率近似于线

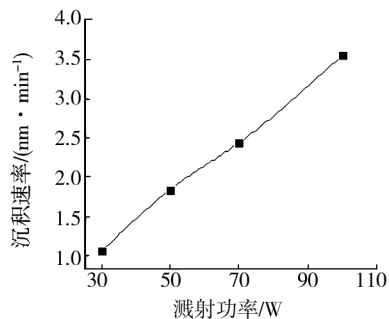


图1 铝膜沉积速率与溅射功率的关系
Fig. 1 Relationship between deposition rates of Al thin film with sputtering power

性增加。这是由于在磁控溅射过程中,溅射系数随着入射能量的增加而增大^[4],实验中的溅射功率提高,使得入射离子流的密度和能量增加,溅射系数随之增大,根据溅射速率公式 $R=KSJ$,溅射速率 R 与入射离子流的密度 J 、溅射系数 S 的乘积成正比^[4],因此铝膜的沉积速率随溅射功率的增加而增大。此外溅射功率提高,使溅射出来的粒子产额和能量随之增加,沉积原子在基底材料表面的扩散能力有所增强,进而也会影响薄膜的表面形貌。

薄膜沉积速率并非随着溅射功率的增大而无限增加的,尤其是对于纯铝这样的靶材。因为溅射过程中,溅射功率不完全用于溅射,部分还用于靶材发热、二次电子发射等,靶面温度过高会引起靶材熔化或者弧光放电^[5]。此外,溅射功率过大,沉积的薄膜缺陷也较多,会降低质量^[6]。因此,溅射功率应该设置合理。

2.1.2 溅射气压的影响

溅射功率70 W、溅射时间1 h时,涤纶基底上铝膜沉积速率与溅射气压的关系如图2所示。由图2可见,随着溅射气压的增加,铝膜沉积速率先升后降,在1.2 Pa时有最大值。从沉积速率的角度看,1.2 Pa的气压最适合铝膜的沉积。

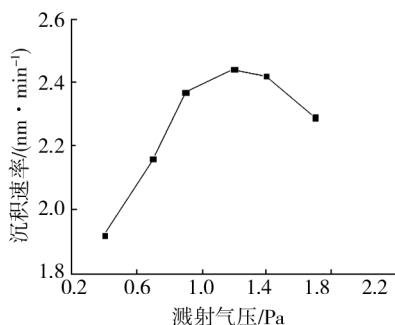


图2 铝膜沉积速率与溅射气压的关系
Fig. 2 Relationship between deposition rates of Al thin film with sputtering pressure

由气体分子运动论可知,气体分子平均自由程 λ 与气压 P 之间有如下关系^[7]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi (R + R_{Ar})^2 P} \quad (1)$$

式中: k 为波尔兹曼常数; R 和 R_{Ar} 分别为溅射粒子、Ar原子的半径; T 为溅射温度。由(1)式可知,在 T 、 R 和 R_{Ar} 一定时, P 较低,气体分子就稀疏, λ 较大,使得Al原子、Ar原子等粒子之间的碰撞几率较低,同时轰击靶材的离子数也较少,因此沉积速率较低。在 P 不太高的环境中, P 增大,气体分子密度增大,电离度也增大,溅射出来的轰击靶材的离子数增多,沉积速率随之增大。 P 继续增大时,气体分子变得稠密, λ 减小,使得Al原子、Ar原子等粒子之间的碰撞几率大大

增加,因此沉积速率下降;此外, P 过高时,背散射和散射增大,这也会导致沉积速率下降^[8]。

2.2 组织结构分析

对不同织物上的铝膜进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。在 2θ 分别为 38.51° , 44.75° , 65.11° , 78.29° 处,涤纶和棉布上的铝膜依次出现了 (111), (200), (220) 和 (311) 四个特征峰,呈现出典型的多晶态面心立方结构,但芳纶上的铝膜在 $2\theta=38.51^\circ$ 处只出现一个很弱的峰。由图 3 可以看出,基底材料对铝膜的组织结构有较大影响,这主要是由于三种织物本身组织结构和表面能不同的缘故。非晶态的芳纶对铝膜的衍射强度产生了干扰,且与在表面光滑的涤纶和棉布上沉积相比,在表面粗糙的芳纶上沉积的效果较差。

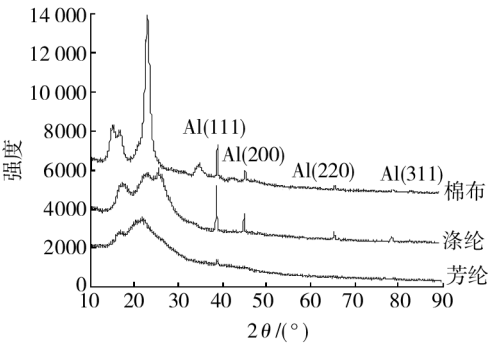


图 3 不同基底上铝膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of Al thin film deposited on different base material

图 4 为不同溅射功率下,在芳纶基底上所得铝膜的 XRD 图谱。溅射功率为 30 W 或 50 W 时,XRD 图谱上均未出现铝的衍射峰;溅射功率为 70 W 时,XRD 图谱上存在一个比较弱的衍射峰。这是由于随着溅射功率的提高,沉积速率增大,相同沉积时间内,铝膜厚度增加;同时随着溅射功率的提高,铝粒子产额和能量增加,在芳纶表面的扩散能力有所增强,逐渐填充了表面的空隙;因此 XRD 测试时受基底的影响减小。

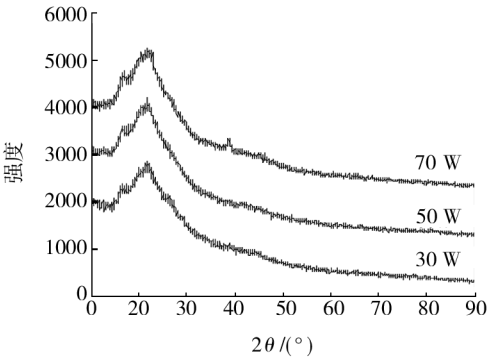


图 4 不同溅射功率所得铝膜的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of Al thin film deposited on the base material aramid at different sputtering power

2.3 表面形貌分析

在溅射功率为 70 W、溅射气压为 1.2 Pa 的条件下溅射 1 h,三种织物上铝膜的 SEM 形貌如图 5 所示。低倍放大后如图 5a,c 和 e 所示,可以看到基底不同的纹路,溅射镀膜后依然保持原来的纤维网络结构和经纬线走向,同时可隐约看到部分铝颗粒。高倍放大后如图 5b,d 和 f 所示,可以较清晰地看到颗粒的形态,说明织物表面已覆盖了金属铝,并且不同织物上铝膜的纳米结构特征完全不同:芳纶上铝膜的颗粒细小且分布均匀,但整体显得粗糙;棉布上铝膜的颗粒较大并有一定的几何形状,同时出现了团聚现象;涤纶上的铝膜整体上最光滑,颗粒多呈圆形或者椭圆形。分析主要原因如下:芳纶织物表面最粗糙,因此其上沉积的铝膜颗粒分布后显得粗糙;棉布织物的空隙较大,因此其上的铝膜颗粒易团聚在经纬线交叉点;涤纶织物表面最为光滑,空隙也最小,因此铝膜在涤纶上沉积的效果最为理想。

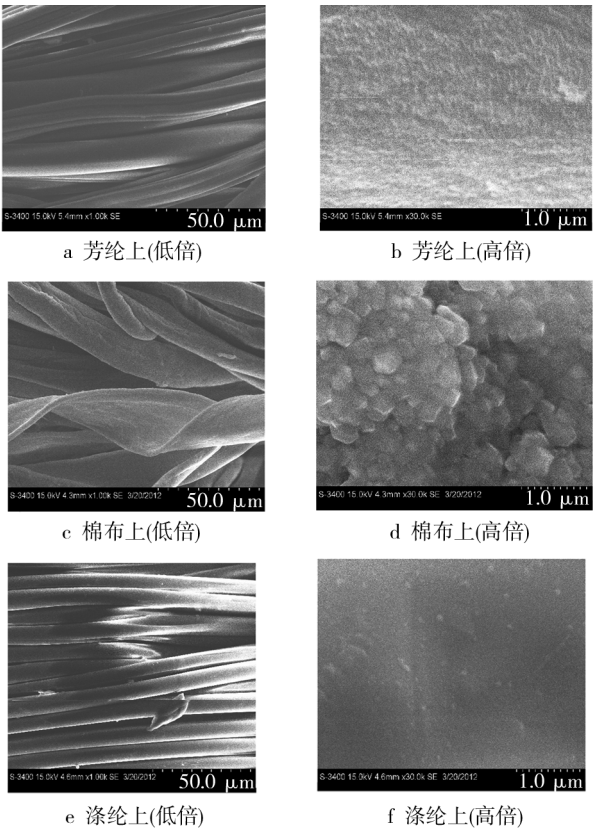


图 5 不同基底材料上沉积铝膜的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of Al film's on different base materials

图 6 为溅射气压 1.2 Pa,改变溅射功率溅射 1 h,在芳纶基底上所得铝膜的表面 SEM 照片。从图 6 可以看出,溅射功率太小时,铝膜生长的质量不理想,稍微提高溅射功率有助于提高薄膜表面的平整性。前文分析说明,在一定范围内,溅射功率的提高既引起了 Ar 气电离率的增加,又有助于铝粒子产额和能量的增

加及其在基底表面的扩散和迁移。在粗糙的芳纶表面沉积金属存在较大的阻力,溅射功率太小时,铝颗粒没有足够的能量迁移和扩散,颗粒间的间隙无法得到后援粒子的及时填补,前驱颗粒在迁移到最佳位置之前,被随后沉积的铝颗粒覆盖,从而导致芳纶上的铝膜内部出现间隙、位错等缺陷。提高溅射功率可以减少这些缺陷,提高铝膜质量^[9]。

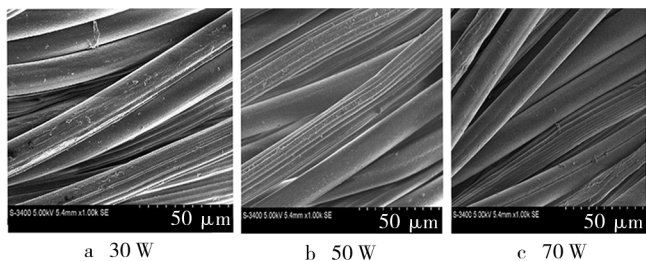


图6 不同溅射功率下芳纶上铝膜的SEM形貌

Fig. 6 SEM images of Al film's surface morphology at different sputtering power on the Aramid

3 结论

1) 用直流磁控溅射法在棉布、涤纶、芳纶织物上制备了金属铝膜。分析认为,在一定范围内,沉积速率随溅射功率的增大近似呈线性增大,随溅射气压的增加先升后降,在溅射气压为1.2 Pa时有最大值。

2) 基底材料对铝膜的组织结构有较大影响:在涤纶和棉布上沉积的铝膜呈现出典型的多晶态面心立方结构;在芳纶和涤纶上沉积的铝膜较棉布上沉积的铝

膜更为均匀、致密,且颗粒更为细小。

3) 在一定范围内增大溅射功率,有助于提高铝膜质量。

[参考文献]

- [1] 肖居霞,魏取福. 沉积纳米尺度金属膜制备电子纺织材料[J]. 电子器件,2007,30(6):1988—1990.
- [2] SCHOLZ J, NOCKE G, HOLLSTEIN F, et al. Investigations on Fabrics Coated with Precious Metals Using the Magnetron Sputter Technique with Regard to Their Anti-microbial Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192: 252—256.
- [3] SIMOR Marcel, FIALA Ales. Corrosion Protection of a Thin Aluminum Layer Deposited on Polyester [J]. Surface & Coatings Technology, 2007(201): 7802—7812.
- [4] 李海凤,牛玉超,苏超,等. 工艺参数对直流磁控溅射膜沉积的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 67—70.
- [5] 马元远,王德苗,金浩,等. 工艺参数对磁控溅射金属化薄膜性能的影响[J]. 真空, 2008, 45(4): 71—72.
- [6] 潘建跃,孙凤梅,罗启富. 钛阳极磁控溅射钼的工艺研究[J]. 材料保护, 2004, 10(3): 26—28.
- [7] 田民波. 薄膜技术与薄膜材料[M]. 北京:清华大学出版社, 2008: 32—34.
- [8] 乔保卫,刘正堂,李阳平. 工艺参数对磁控反应溅射 AlN 薄膜沉积速率的影响[J]. 西北工业大学学报, 2004, 22(2): 262—263.
- [9] 陈国良,郭太良. 直流磁控溅射制备铝膜的工艺研究[J]. 真空, 2007, 44(6): 40—41.

2013 重庆首届金属表面陶化技术及产品研讨会召开

由重庆市涂料涂装行业协会主办,重庆长宇金属表面处理技术有限公司协办的“2013 重庆首届金属表面陶化技术及产品研讨会”于2013年1月11日在美丽的嘉陵江之畔——重庆市五洲大酒店隆重举行!

重庆大学、重庆理工大学、重庆科技学院等有关高等学府的学者,重庆市科委领导,来自川渝两地、两湖两广、江西、江浙、福建等地区涉及金属表面处理行业、涂料涂装行业的企业代表和设备厂家等,共200余人参加了此次盛会。

金属表面陶化技术,是一种具有世界领先优势的金属表面处理技术。本次研讨会所推出的,是由重庆长宇金属表面技术处理有限公司自主研发并获得国家发明专利的CSF金属表面纳米陶瓷复合膜处理系列,即陶化剂,其特点是处理废液中不含磷和重金属,以及硝酸盐、亚硝酸盐等有害物质。在同类产品中,具有比传统的前处理(磷化)技术更环保、更节能、质量更优异、应用范围更广、性能更稳定、性价比更高等特点。产品一经推出,即受到了国家质检和环保部门的高度重视,在国内市场上已经产生了巨大的反响!该技术及产品由于符合国家所倡导的绿色、环保的产业发展

政策和方向,解决了客户生产过程中比较棘手的环保问题,因此已较多地被国家环保部门认可和推荐。陶化技术及产品,从其环保和性价比的角度来看,具有替代磷化剂及当前所有高端前处理产品的趋势。随着国家对环保节能政策的坚持和进一步深入,可以预计,一切不利于人类健康的技术和产品终将被环保、绿色的技术和产品所替代。而陶化技术的出现,则可能掀起一场金属前处理工艺的绿色革命!

重庆是一个大工业城市,机械制造、金属加工相关企业(如摩托车、汽车行业,家电,仪器仪表行业等)相对较多,金属前处理产品的需求量非常大,环保任务较重。随着陶化技术及其产品的脱颖而出以及系列产品的不断完善,我们有理由相信,其对金属前处理产品的上档升级,减少环境污染,改善企业和社会上的公众形象,促进机械加工行业的健康发展,将会起到极其重要的作用。

从即日起,凡有需要进一步咨询陶化技术及产品的客户,请直接拨打长宇公司业务电话023-62325426或13368365099,也可登录公司网站www.cqchangyu.com详细了解。(重庆市涂料涂装行业协会)