

PET 纤维基 AZO 透明导电薄膜 溅射工艺参数的优化

赵绍英 邓炳耀* 高卫东 魏取福
(江南大学生态纺织教育部重点实验室 无锡 214122)

Deposition of Al Oxide-Doped ZnO Films on Substrates of Polyethylene Terephthalate Non wovens

Zhao Shaoying, Deng Bingyao*, Gao Weidong, Wei Qufu
(Key Laboratory of Eco-Textile Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract The aluminum oxide doped, transparent, conductive ZnO (AZO) films were deposited by RF magnetron sputtering at room temperature on substrates of polyethylene terephthalate (PET) nonwovens. The microstructures and electric properties of the AZO films were characterized with atomic force microscopy (AFM) and conventional probes. The influence of the film growth conditions on film growth was studied with mathematical statistical models. The results show that the film thickness affects more strongly the sheet resistance of the film than the argon pressure and sputtering power do. The best AZO films were grown at a sputtering power of 150 W, an argon pressure of 0.2 Pa and a film thickness of 100 nm. The sheet resistance of the AZO films with an averaged grain size of 69.4 nm was found to be 1.633×10^3 .

Key words PET fiber, AZO films, Magnetron sputtering, Parameter, Optimization

摘要 室温下,结合正交实验表,用射频磁控溅射在涤纶(PET)非织造布基材上生长 AZO($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$) 纳米结构薄膜。采用四探针测量仪测试 AZO 薄膜的方块电阻,用原子力显微镜(AFM)分析薄膜微结构;通过正交分析法对实验 $L_9(3^3)$ AZO 薄膜的性能指标进行分析。实验结果表明:溅射厚度对 AZO 薄膜导电性能起主导作用,其次为氩气压强和溅射功率;同时,得出制备 AZO 薄膜的最佳工艺为:溅射功率 150W、厚度 100nm 和气压 0.2Pa,该参数下样品的方块电阻为 1.633×10^3 ,AZO 纳米颗粒的平均直径约为 69.4nm。

关键词 PET 纤维 AZO 薄膜 磁控溅射 参数 优化

中图分类号:TS174.8 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1672-7126.2009.04.15

ZnO 薄膜具有优良的光学、电学性质,并且资源丰富、成本低、高的热稳定性、化学稳定性及无毒,已成为一种重要的光电子信息材料。但纤维基 ZnO 纳米薄膜的导电性不理想^[1-2],对柔性纤维基透明导电薄膜的进一步应用造成困难。在 ZnO 中掺杂 Al_2O_3 形成 AZO 薄膜($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$),力求改善纤维基薄膜导电性能,为研究开发纺织品电磁屏蔽、纤维传感器等提供依据。

低温下制备的 AZO 薄膜晶粒较小,但容易吸附大量的氧原子形成电子捕获陷阱,无法满足需求的

高导电性^[3-4]。因此在有机衬底上沉积 AZO 薄膜,优化工艺参数,提高薄膜的导电性、降低能耗和生产成本已成为必需^[5]。目前,将正交实验设计^[6]和数理统计^[7]应用到室温下柔性衬底沉积 AZO 薄膜^[2,8]的研究报道较少。本文运用射频磁控溅射在 PET 非织造布基材上制备 AZO 纳米结构薄膜,重点对室温下 PET 纤维基 AZO 薄膜的制备工艺参数进行优化设计,以溅射功率、气压、厚度为基础设计一组 3 因素 3 水平的正交实验 $L_9(3^3)$,分析工艺参数对 AZO 薄膜性能影响,得出最佳溅射工艺组合。

收稿日期:2008-07-09

基金项目:江苏省自然科学基金(No. BK2008106);江南大学预研基金(No. 2008L YY001)资助

*联系人:Tel:(0510)85912007;E-mail:bydeng168@163.com

1 实验

1.1 材料

基材: PET 非织造布 ($100\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$; $6.5\text{cm} \times 10\text{cm}$)。先经过丙酮溶液浸泡,用 KQ-50B 型超声波清洗器清洗,并用蒸馏水反复清洗以除去 PET 非织造布表面灰尘和油渍等各种污染物,然后放入烘箱进行干燥,烘箱温度控制在 60°C 左右,烘干 5min 后放入干燥皿中待用。

靶材: AZO 靶 ($97\text{wt} \% \text{ZnO} + 3\text{wt} \% \text{Al}_2\text{O}_3$, 纯度 99.999%; $\varnothing. 5\text{cm} \times 3\text{mm}$)。

1.2 仪器

JZCK420B 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 13.56MHz ,最大功率 300W ;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 0.1nm ,垂直分辨率 0.01nm ;SX1934 型数字式四探针测量仪(苏州百神科技有限公司)。

1.3 方法

采用磁控溅射技术在 PET 基材上制备 AZO 薄膜。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 AZO 颗粒的扩散运动,采用循环水冷却装置冷却基材;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 AZO 薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$,然后通入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体,气体流量 $20\text{mL}/\text{min}$;为使溅射出的 AZO 粒子能均匀分布在基材上,样品架以 $80\text{r}/\text{min}$ 的转速旋转;靶与基材间距为 60mm ;溅射厚度由监控仪控制;薄膜厚由 FIM2V 膜厚监控仪在线测量。

对溅射样品采用 CSPM4000 扫描探针显微镜(内含原子力显微镜)对 PET 纤维表面形貌进行成像分析。原子力显微镜(AFM)具有扫描范围广、分辨率高等优点。扫描范围水平分辨率 0.1nm ,垂直分辨率 0.01nm ,并且可以对样品进行三维成像,而且在室温条件下就可以进行扫描。探针扫描模式采用接触模式,扫描最大范围是 $5000\text{nm} \times 5000\text{nm}$,扫描频率为 1.0Hz 。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。

2 结果与分析

2.1 工艺参数的优化设计

室温下采用射频磁控溅射沉积 AZO 薄膜。选

取 3 个主要的工艺参数:溅射功率、气压、厚度,因素水平如表 1 所示,列出正交实验 $L_9(3^3)$ 及 SX1934 型数字式四探针测得平均方块电阻如表 2 所示。

表 1 因素水平

Tab. 1 Level of factors

因素	功率/W	厚度/nm	气压/Pa
水平 1	180	60	0.2
水平 2	100	100	0.5
水平 3	150	150	0.8

表 2 $L_9(3^3)$ 正交实验设计及实验结果

Tab. 2 Design of the orthogonal experiment and results of the experiment

因素 序 列 试验 序号 (样品号)	A 功率/W	B 厚度/nm	C 气压/Pa	方块电阻 /k
	1	2	3	
1	1(180)	1(60)	3(0.8)	165.154
2	2(100)	1	1(0.2)	152.385
3	3(150)	1	2(0.5)	182.770
4	1	2(100)	2	37.792
5	2	2	3	58.654
6	3	2	1	1.633
7	1	3(150)	1	0.908
8	2	3	2	14.938
9	3	3	3	12.415

直观上分析可得到:第 7 号实验 $A_1B_3C_1$ 的 0.908k 最好,其实验参数为溅射功率 180W 、厚度 150nm 和氩气气压 0.2Pa ;第 6 号实验 $A_3B_2C_1$ 的 1.633k 次之,对应的条件为溅射功率 150W 、厚度 100nm 和氩气气压 0.2Pa 。它们的功率分别是 180W 和 150W ,处于较高的功率;气压采用了 0.2Pa ,样品具有良好的导电性。由于在多因素实验中,因素之间往往具有强烈的搭配效果。对 9 号样品采用了 150W 的功率和 0.8Pa 的气压,它的电阻较大。当降低工作气压时,样品的方块电阻得到了改善。

应用极差分析:首先,将某一因素在某一水平下所做的 3 次实验所得平均方块电阻值求和得到 I_x 、 x 、 x (x 为 A、B、C)见表 3。如表 3 中的 $I_A = 203.854$ 即将溅射功率为 180W 的 1 号、4 号和 7 号三组实验所得平均方块电阻值相加而来。 I_A 是在相同的溅射功率下,综合其它各个因素水平,得出的方块电阻值之和,反应出在综合因素的交互影响下, 180W 溅射功率与薄膜方块电阻之和的关系。相应的 A 、 A 分别为 100W 、 150W 溅射功率与薄膜方块电阻之和的关系。同样 I_B 、 B 、 B 分别为 60nm 、 100nm 、 150nm 的薄膜厚度与薄膜方块电阻之和的关系; I_C 、 C 、 C 分别为 0.2Pa 、 0.5Pa 、 0.8Pa 溅射气压

与薄膜方块电阻之和的关系。

表 3 极差分析表
Tab. 3 Analysis of range

				R
A	203.854	225.977	180.036	45.941
B	500.309	98.079	28.333	471.976
C	154.923	253.500	236.223	98.577

从表 3 得出:对于每行,比较各自、和的大小,因为方块电阻越小越好,所以方块电阻之和小的水平较好。第 1 行中(A 行) 小,所以 A₃ 较好;第 2 行中(B 行) 小,所以 B₃ 较好;第 3 行中(C 行), 小,所以 C₁ 较好。把这三个好水平结合在一起,A₃B₃C₁ 为全体水平组合中关于方块电阻的最佳的水平组合。即功率 150W、厚度 150nm 和气压 0.2Pa 的条件下沉积的薄膜导电性能最佳。

计算出各行的极差 R, R_A = 45.941, R_B = 471.976, R_C = 98.577;其中极差大的因素意味着该因素为主要影响因素,不难看出各因素对薄膜导电性能影响的主次为 BCA,即在一定的溅射功率和气压条件下,溅射镀膜厚度是影响方块电阻大小的重要因素,起主导作用;其次为压强和溅射功率。

2.2 导电性分析

为更加直观地反映出各溅射因素水平对薄膜导电性的影响趋势,以各因素的三水平为横坐标,以表 3 中 x₁、x₂ 及 x₃(x 为 A、B、C)为纵坐标,即把每个因素三个水平的实际取值按大小顺序在横坐标上标出,再结合其相应的方块电阻之和 k₁、x₂ 及 x₃ 在平面坐标上作水平趋势图(如图 1 所示)。

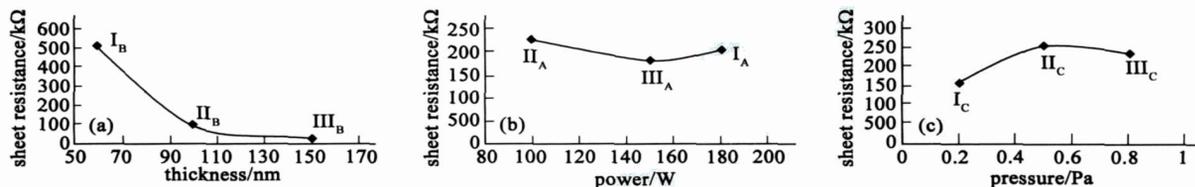


图 1 水平趋势图

Fig. 1 Tendency of the levels

图 1(a) 显示了溅射厚度对薄膜导电性能的影响。随着薄膜厚度的增加,方块电阻逐渐变小,当厚度达到 100nm 以后逐渐趋缓。这是由于随着溅射厚度的增加,薄膜经历了从岛状生长到连续扩散成膜增厚的过程,形成逐渐致密连续的结构。这一现象可以通过 CSPM4000 扫描探针显微镜进一步得到证

实,如图 2 AFM 所示。由图 2 可以看出,随着薄膜厚度的增加,AZO 晶粒有逐渐增大的趋势,这有利于生成平整、致密的薄膜表面,有利于薄膜导电性能的改善;然而,当厚度达到 100nm 以后,随着厚度的继续增加,导电性能并没有明显变化,且晶粒有变形的趋势。这一现象与资料^[9-10]研究结论基本一致。

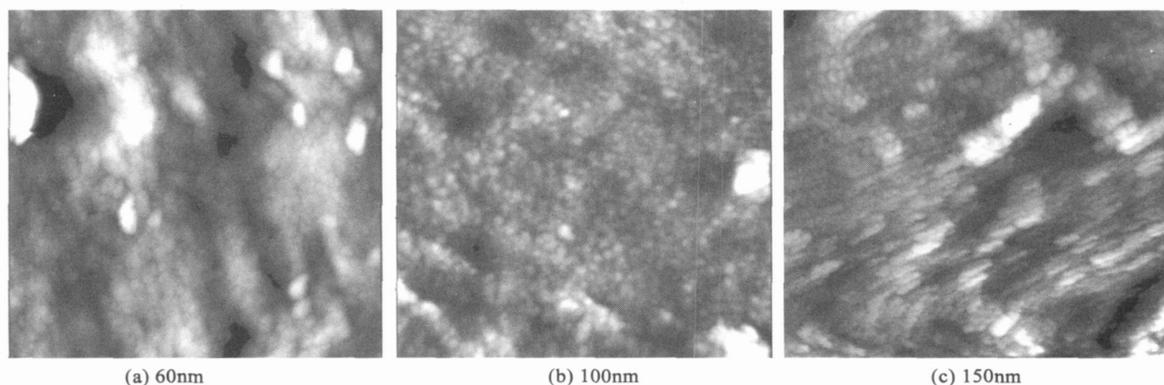


图 2 不同厚度 AZO 薄膜 AFM 形貌 (5000nm × 5000nm)

Fig. 2 The AFM images of different thickness AZO films

由图 1(b) 可以看出,随着溅射功率的增加,薄膜方块电阻逐渐减小,在功率 150W 时达到最小,之后趋缓。这是由于在低气压状态下,随着溅射功率的提高,溅射粒子会获得更多的能量,在到达基片时得以扩散至能量最低点,较好的结晶成膜,减少了散射中心等薄膜内部缺陷,并有利于铝原子的替位掺杂而获得较好的性能。随着功率的继续增加,其方块电阻改善并不明显;且实验中发现过高的功率会损坏靶材。

由图 1(c) 可以看出氩气气压对薄膜导电性能的影响。方块电阻随着气压的增加趋于变大。这是由于氩气压强较小,带电粒子的平均自由程较大,溅射出的原子的动能大,容易沉积在基材表面;随着氩气气压的增加,放电空间带电粒子的自由程减短,溅射出的粒子的动能减小,导致原子/团簇表面迁移率降低,抑制了 AZO 晶粒的生长;另一方面,压强较高时,氩气分子与溅射出的原子碰撞的机会增多,增大了对溅射原子的散射。从而不利于 AZO 晶粒的生长。

上述分析表明: $A_3B_3C_1$ 工艺组合,即功率 150W、厚度 150nm 和气压 0.2Pa 为最佳工艺参数;但从节约和效率等方面综合考虑,溅射厚度为 100nm 时已能达到要求。因而最终确定的工艺组合为 $A_3B_2C_1$,即功率 150W、厚度 100nm 和气压 0.2Pa。该组合刚好对应表 1 的第 6 组实验,该实验得到的 AZO 薄膜的方块电阻达到 1.633×10^3 。图 2(b) 为该条件下样品表面形貌图,AZO 纳米颗粒的平均直径约为 69.4nm,薄膜表面平整致密。

3 结论

通过 3 水平 3 因素的正交实验 $L_9(3^3)$,研究了溅射功率、氩气气压及厚度对室温下射频磁控溅射法沉积 AZO 薄膜导电性能的影响。通过正交分析

发现,薄膜的厚度对 AZO 薄膜的导电性能影响最明显,溅射功率及氩气压强对其影响较小。通过数理统计结合 AFM 分析得出的最佳工艺参数为:溅射功率 150W、厚度 100nm 和气压 0.2Pa;该参数下样品的方块电阻为 1.633×10^3 ,AZO 薄膜表面纳米颗粒致密均匀,其平均直径约为 69.4nm。

参 考 文 献

- [1] 邓炳耀,刘江峰,高卫东. 纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备、结构及性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(3): 245 - 246
- [2] 邓炳耀,魏取福,高卫东,等. 非织造材料表面生长 ZnO 薄膜的特性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2007, 23(6): 101 - 104
- [3] 靳铁良,殷胜东. 薄膜厚度对 ZAO 透明导电膜性能的影响[J]. 内蒙古师范大学学报, 2007, 36(4): 476 - 477
- [4] Tadatsugu M. Transparent conducting impurity-co-doped ZnO: Al thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2001: 54 - 56
- [5] 王 涛,刁训刚,舒远杰,等. 磁控溅射低温制备 ZnO: Al 透明导电薄膜的正交设计[J]. 功能材料, 2007, 38(3): 369 - 370
- [6] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社, 2002. 93 - 96
- [7] 韩於夔. 应用数理统计[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 1989. 246 - 260
- [8] Deng B Y, Yan X, Wei Q F, et al. AFM characterization of nonwoven material functionalized by ZnO sputter coating[J]. Materials Characterization, 2007, 58: 854 - 858
- [9] Jeong W J, Park G C. Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, (65): 40 - 41
- [10] 孙汪典,任思雨,刘彭义. 射频磁控溅射 ZnO 多晶薄膜的制备及其荧光光谱[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(2): 127 - 129