

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.08.002

磁控溅射铝薄膜的组织与性能研究

李明旭^{1*}, 李欣², 郭巧琴^{2*}, 齐源昊², 雷雨¹

(1. 西安中核核仪器股份有限公司, 陕西 西安 710061; 2. 西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710032)

摘要: 核辐射探测器窗口所用材料聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的厚度仅2 μm, 材料质软、熔点低且表面张力较大, 在其表面采用磁控溅射技术沉积纳米铝膜极其困难, 目前该产品主要依赖进口。针对这一问题, 本文采用磁控溅射离子镀技术在PET表面制备铝膜, 采用扫描电子显微镜、原子力显微镜和X射线衍射仪观察和分析了铝薄膜的微观形貌及物相组成, 采用划格法定性检测了铝薄膜与PET基体之间的结合力, 并使用紫外—可见分光光度计和核辐射探测器分别表征了镀铝薄膜的挡光性和射线粒子的透过率。结果表明: Al晶粒为纳米晶、结晶细小致密, 铝薄膜与PET基体结合紧密; 随着沉积时间的增加, Al晶粒尺寸先增加后趋于稳定, 铝薄膜的厚度先增大后减小。铝薄膜的挡光性、α、β粒子的平均透率先提高后降低; 当沉积时间为20 min时, 铝薄膜的厚度最大为60.29 nm, 光透过率最低为0.002%, α、β粒子平均透过率最高, 分别为589.8 CPS和567.5 CPS。

关键词: PET; 磁控溅射; 沉积时间; Al薄膜; 挡光性; 射线透过率

中图分类号: TB79

文献标识码: A

Study on the microstructure and properties of Al films prepared by magnetron sputtering

Li Mingxu^{1*}, Li Xin², Guo Qiaoqin^{2*}, Qi Yuanhao², Lei Yu¹

(1. CNNC Xi'an Nuclear Instrument Co., Ltd., Xi'an 710061, China; 2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

Abstract: The material used for the window of the nuclear radiation detector, polyethylene terephthalate (PET), has a thickness of only 2 μm. This material is soft, has a low melting point, and has a high surface tension. It is extremely difficult to deposit nano-aluminum films on its surface using magnetron sputtering technology. Therefore, currently, this product mainly depends on imports. In response to this issue, the Al film was deposited on the surface of PET by magnetron sputtering ion plating technology in this research. The microstructure and phase composition of the aluminum film were observed and analyzed using scanning electron microscopy, atomic force microscopy, and X-ray diffraction. The binding force between the aluminum film and the PET substrate was qualitatively detected using the scribing method, and the light blocking properties and X-ray particle transmittance of the aluminum coated film were

收稿日期: 2024-10-31 修回日期: 2025-01-02

通信作者: 李明旭(1987—), 男, 学士, 高级工程师, 研究方向为核辐射检测仪表设计, email: limx@xnic262.com; 郭巧琴(1979—), 女, 博士, 教授/博士生导师, 研究方向为金属材料腐蚀与防护及材料表面改性研究, email: guoqiaoqin66@126.com

基金项目: 陕西省高校发动机关键部件材料研发与应用青年创新团队(K20220185); 陕西省重点研发项目(2022GY-404); 未央区秦创原科技成果转化项目(202414); 西安市科技计划项目(23GXFW0036)

引用信息: 李明旭, 李欣, 郭巧琴, 等. 磁控溅射铝薄膜的组织与性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(8): 9-15.

Li Mingxu, Li Xin, Guo Qiaoqin, et al. Study on the microstructure and properties of Al films prepared by magnetron sputtering[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(8): 9-15.

characterized using ultraviolet-visible spectrophotometer and nuclear radiation detector, respectively. The result shows that the aluminum grains are nano crystals with fine and dense crystallization, and the aluminum films are closely combined with the PET substrate. With the increase of deposition time, the grain size of aluminum first increases and then tends to stabilize. Meanwhile, the thickness of the aluminum films first increases and then decreases. Moreover, the light-blocking property of the aluminum films and the average transmittance rates of α and β particles first increases and then decreases. When the deposition time is 20 min, the maximum thickness of the Al films is 60.29 nm, the lowest light transmittance is 0.002%, and the average transmittance of α and β particles is the highest, with the values being 589.8 CPS and 567.5 CPS respectively.

Keywords: PET; magnetron sputtering; deposition time; Al films; light-blocking property; ray transmittance

当今,核能在电力发电、生物医学、核载荷、核冶金等领域有着非常广泛的应用。但是,其应用会产生 α 、 β 表面污染,该污染具有极强的放射性和放射毒性,对生态环境和人类健康会造成严重危害。短期内接触大剂量的辐射,可能会造成晒斑、引发皮肤和粘膜炎,还会使机体发生电离现象,甚至引起白血病和恶性肿瘤等严重后果^[1-3]。因此,核能的使用需更加谨慎,核辐射监测势在必行^[4-5]。 α 、 β 表面污染测量仪是核辐射探测最常用仪器仪表之一^[6-8]。其中,镀铝薄膜(PET+铝薄膜)是 α 、 β 表面污染测量仪中非常重要的一部分,它能够阻挡可见光及紫外光,但可以允许 α 、 β 射线粒子通过。但是,该PET材料厚度仅2 μm ,熔点低,表面张力大,且易破损,在其表面采用磁控溅射技术均匀制备铝薄膜非常困难^[9-11]。目前,该镀铝薄膜主要由美国EJ公司与法国MGP公司垄断,价格昂贵,且对我国实行技术封锁。针对现阶段存在的技术难题以及现实情况的迫切需求,制备镀铝薄膜并研究该薄膜的组织结构及其与挡光性、射线粒子透过之间的内在联系至关重要。

磁控溅射技术具有沉积温度低、制备的薄膜种类多样灵活、基体材料适用范围广等多个优点^[12-13]。预先沉积薄薄膜可以调整镀膜前的真空环境,在一定程度上可以改善薄膜质量^[14-15]。Hui Jiang等^[16]采用60 min的Ti预溅射的方法改变镀膜前的基础真空,发现可以减少真空腔内的残留气体,提高真空度。沉积时间是影响薄膜厚度的直接因素之一,而薄膜厚度直接影响镀铝薄膜的挡光性和 α 、 β 粒子透过率。赵印中等^[17]发现溅射时间主要通过影响膜的厚度来影响铝膜的反射率。钟志有等^[18]研究了溅射时间对掺镓氧化锌薄膜的组织结构和光学性能的影响。在铝薄膜的研究领域中,Ulises Barajas-Valdes等^[19]采用射频磁控溅射技术制备铝

和铝硼薄膜,研究了溅射功率和衬底类型(硅片和载玻片)对沉积膜的影响。韦春贝等^[20]采用磁控溅射镀铝与化学转化复合处理的方法对镁合金表面进行处理,制得了复合处理膜层,研究了镀铝薄膜的耐腐蚀性。Hayk Khachatryan等^[21]在金属、非金属(Si)和玻璃衬底沉积铝薄膜,并研究了相结构、微观结构和薄膜生长过程。但是,以上的这些研究主要是应用于包装及反射性产品领域,在核辐射监测仪器仪表方面的应用却鲜有报道。

因此,本文采用磁控溅射离子镀技术在PET基体材料表面制备铝薄膜。同时,考虑到沉积时间会影响铝薄膜的厚度,进而影响薄膜的挡光性以及 α 、 β 射线粒子的透过率等性能,因此,本文重点研究了沉积时间对镀铝薄膜的组织结构、挡光性和射线粒子的透过率的影响,为铝薄膜的制备及其在核辐射探测器中的应用奠定理论基础和实践基础。

1 材料与方法

1.1 实验方法

基体材料为PET,尺寸为150 mm \times 230 mm \times 2 μm 。试验用铝靶(尺寸400 mm \times 90 mm \times 8 mm,纯度为99.99%)。

1.2 实验过程

试验所用设备为TSU-650多功能镀膜机,使用无水乙醇清洁PET基体后,将其放置于镀膜机内,抽真空至 5×10^{-3} Pa。然后进行辉光清洗,其工艺参数分别为:偏压-60 V,气压0.5 Pa,清洗时间10 min。铝薄膜工作层沉积参数为:偏压-80 V,气压0.4 Pa,铝靶电流1.5 A,时间分别为5、12、20和30 min。

1.3 测试方法





采用场发射扫描电子显微镜(VEGAIIXMU)对铝薄膜形貌进行观察,并测量厚度;采用原子力显微镜(MultiMode8)对铝薄膜微观三维形貌进行观

察,并测量其粗糙度;利用X射线衍射仪(布鲁克D2)分析铝薄膜的相组成;根据GB/T 9286—1998采用划格法定性分析薄膜和基体材料的结合力,评级标准如表1所示;利用紫外—可见光分光光度计(UV-

2550)测量镀铝薄膜的光透过率,将制备的铝薄膜安装在型号为FJ-2207的 α 、 β 表面污染监测仪上,对准辐射源,检测 α 、 β 射线粒子透过率。

表1 划格试验评级标准

Tab.1 Grid test rating standards

分级/级	说明	划格区表面外观
0	切割边缘完全平滑,无一格脱落	—
1	在切口交叉处有少许涂层脱落,但受影响的交叉切割面积不能明显大于5%	
2	在切口交叉处和/或沿切口边缘有涂层脱落,受影响的交叉切割面积明显大于5%,但不能明显大于15%	
3	涂层沿切割边缘部分或全部以大碎片脱落,和/或在格子不同部位上部分或全部剥落,受影响的交叉切割面积明显大于15%,但不能明显大于35%	
4	涂层沿切割边缘以大碎片脱落,和/或在格子不同部位上部分或全部出现脱落。受影响的交叉切割面积明显大于35%,但不能明显大于65%	
5	剥落的程度超过4级	—

2 结果与讨论

2.1 沉积时间对铝薄膜微观形貌的影响

不同沉积时间的铝薄膜的微观形貌如图1所示,可以看出铝晶粒致密、细小,分布均匀,薄膜无明显裂纹、脱落等缺陷。随着沉积时间的增加,铝晶粒的尺寸逐渐增大。沉积时间非常短时(5 min),PET基体上沉积的铝晶粒数量很少,并且没有足够的时间生成大晶粒,因此晶粒的尺寸非常细小;但是沉积时间太短导致了一些铝粒子没有时间迁移扩散就被后溅射出的粒子覆盖,铝薄膜沉积就停止了,因此出现了颗粒堆积的现象。当沉积时间从12 min增加到30 min,铝晶粒的数量逐渐增多,并且晶粒形核、生长、长大以及迁移的时间逐渐延长,因此铝晶粒逐渐长大,尺寸增大。

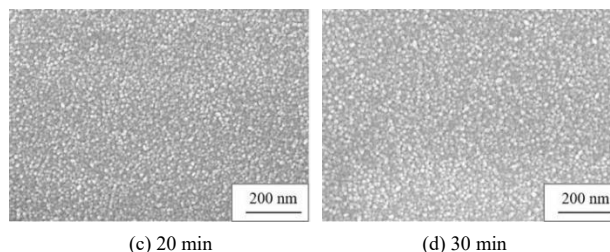
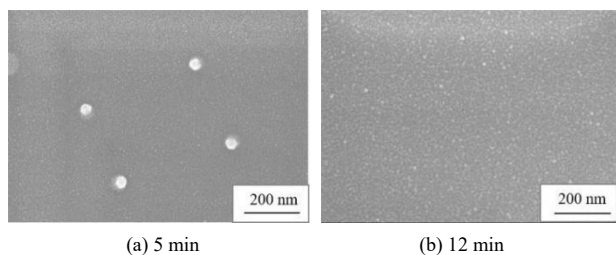


图1 不同沉积时间下制备的铝薄膜的微观形貌

Fig.1 Microstructure of the Al films prepared under different deposition time

图2是不同沉积时间下的铝薄膜的截面形貌,可以看出铝薄膜完整,且无脱落、裂纹及破损等缺陷,与PET基体结合情况良好。测量铝薄膜厚度可知,当沉积时间分别为5、12、20和30 min时,薄膜厚度分别为11.17、17.86、60.29和55.83 nm,薄膜厚度呈现先增加后降低的变化趋势。这是因为随着沉积时间的增加,PET基材表面沉积的铝晶粒越来越多,铝薄膜厚度会逐渐增加,但是当沉积时间过长时,反溅射作用会导致薄膜中一部分结合力差的铝晶粒被击飞,使得铝薄膜的厚度下降。

不同沉积时间下铝薄膜的三维形貌如图3所示,可以看出薄膜表面起伏在25 nm以内,平整度

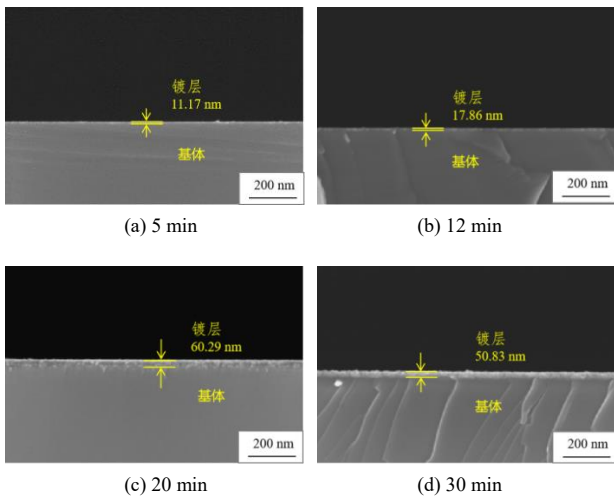


图2 不同沉积时间下制备的铝薄膜的截面形貌
Fig.2 Cross-sectional morphologies of the Al films prepared under different deposition time

好, 铝晶粒致密并且分布均匀, 均向Z轴方向呈柱状方式生长。随着沉积时间的增加, 沉积在PET基体上的Al晶粒越来越多, 铝薄膜厚度增加, 铝晶粒生长的高度越来越高, 逐渐由5.7 nm增加到13.1 nm。

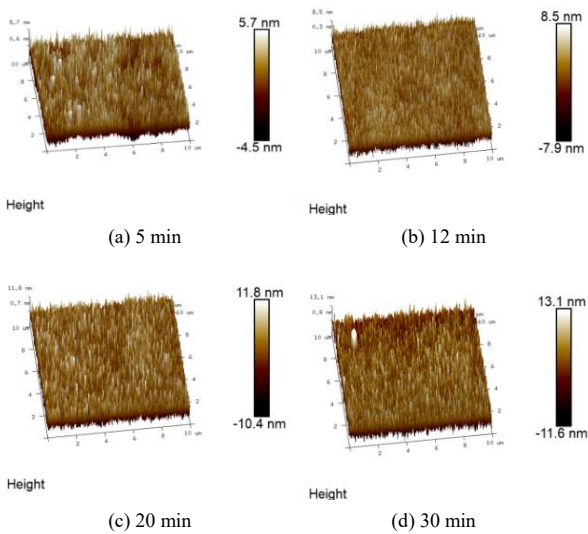


图3 不同沉积时间下制备的铝薄膜的三维形貌图
Fig.3 Three-dimensional morphologies of the Al films prepared under different deposition time

图4为不同沉积时间下的铝薄膜的粗糙度, 可以看出随着沉积时间的增加, 铝薄膜的粗糙度逐渐增大, 当沉积时间为30 min时达到最高值3.77 nm。铝薄膜的粗糙度为纳米级, 说明薄膜十分平整, 起伏度很低。铝薄膜表面粗糙度越大, 其存在孔洞缺陷的可能性越大, 光穿过铝薄膜表面微观凹凸不平的地方的概率越高, 铝薄膜挡光性差的几率越

高^[22]。

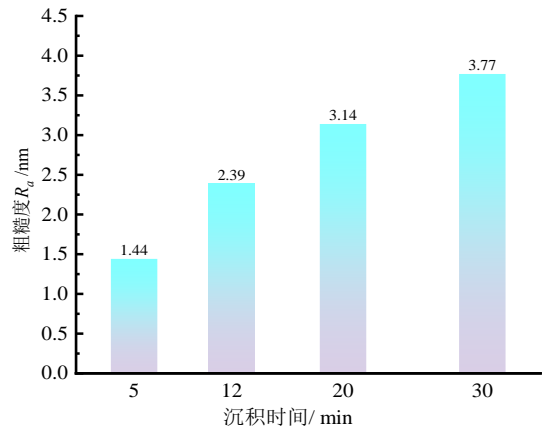


图4 不同沉积时间下制备的铝薄膜的粗糙度
Fig.4 Roughness of the Al films prepared under different deposition time

2.2 铝薄膜的物相分析

不同沉积时间下铝薄膜的XRD图谱如图5所示。可以看出, 在 $35^\circ \sim 90^\circ$ 的范围内, 出现4个铝的特征峰, 衍射指数分别为(111)、(200)、(220)和(311), 磁控溅射在PET基体上沉积得到的铝纳米晶粒薄膜呈多晶面心立方结构。随着沉积时间增加, 铝特征峰的峰强逐渐增强, 说明铝相含量增多的同时, 较小的晶粒合并、长大, 形成了较大的晶粒。金属铝易氧化, 因此XRD图谱中出现多个晶面的 Al_2O_3 特征峰, 衍射指数有(211)、(220)、(204)、(232)、(134)、(333)和(236)。采用谢乐公式计算了不同沉积时间下铝薄膜的晶粒尺寸, 当沉积时间分别为5、12、20和30 min时, 晶粒尺寸分别为0.335、0.333、0.322和0.367 nm。这一结果与2.1中表面SEM的分析的规律

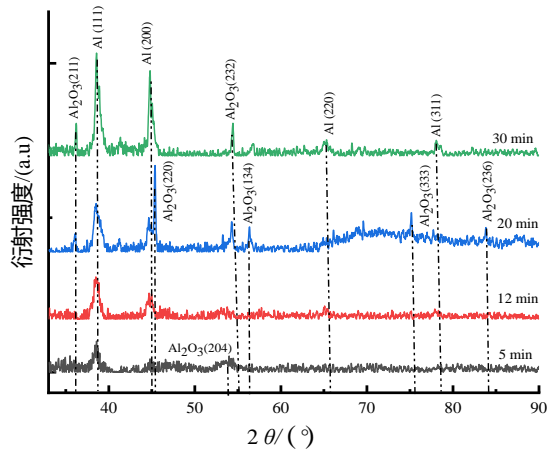


图5 不同沉积时间下制备的铝薄膜的 XRD 图谱
Fig.5 XRD patterns of the Al films prepared under different deposition time

并不完全一致,可能是由于由于样品特性以及制样和测量误差等多方面原因所导致。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸, nm; K 为Scherrer常数, 取0.89; λ 为X射线波长, 取0.154 06 nm; β 为FWHM半峰宽; θ 为衍射角。

2.3 沉积时间对铝薄膜沉积速率的影响

图6为沉积时间与沉积速率的关系图。可以看出,随着沉积时间的增加,沉积速率先下降后升高再下降。结合图2的铝薄膜厚度可知,当沉积时间从5 min增加到12 min时,铝薄膜厚度增加幅度很小,沉积速率下降;当沉积时间增加到20 min时,铝薄膜厚度增加幅度大,沉积速率增加;当沉积时间继续增加到30 min时,因为反溅射作用导致铝薄膜厚度降低,沉积速率下降。其中当沉积时间为20 min时,沉积速率最快,为3.014 5 nm/min。

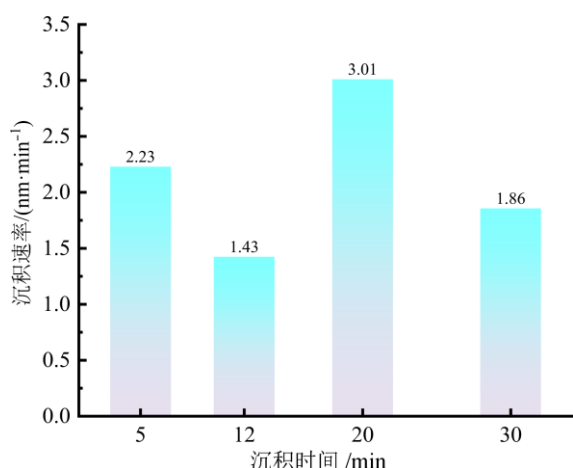
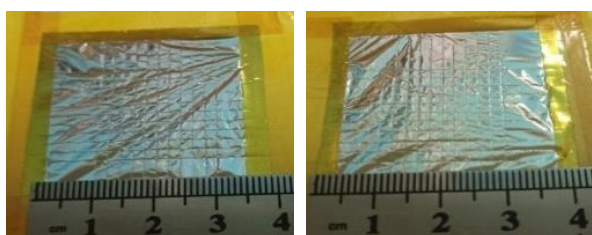


图6 沉积时间与沉积速率的关系

Fig.6 Deposition time versus deposition rate

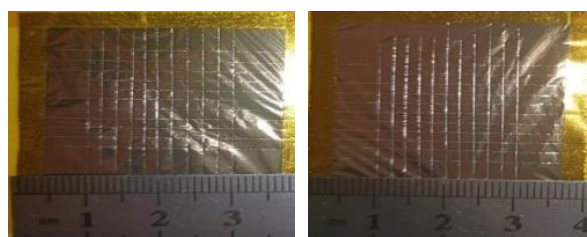
2.4 铝薄膜的结合力测试

不同沉积时间下铝薄膜划格试验后的宏观形貌如图7所示,可以看出铝薄膜完整,表面无大片铝薄膜脱落现象,与标准评级表对照为1级,铝薄膜与PET基体的结合力良好。



(a) 5 min

(b) 12 min



(c) 20 min

(d) 30 min

图7 不同沉积时间下制备的铝薄膜划格试验后的宏观形貌

Fig.7 Macroscopic morphology of the Al films prepared under different deposition time after grid crossing test

2.5 沉积时间对铝薄膜光透过率的影响

图8为PET基体和不同沉积时间下铝薄膜在紫外光区和可见光区的透过率,可以看出PET基体的透过率明显高于铝薄膜,在200~800 nm波长之间,铝薄膜的透过率均低于0.4%。随着沉积时间增加,铝薄膜的对可见光的透过率先降低后升高,沉积时间为20 min的铝薄膜的透过率最低,在0.002%左右,其中30 min和20 min的透过率非常接近,但是20 min的铝薄膜厚度更大,也更致密,所以挡光性最好,透过率最低。

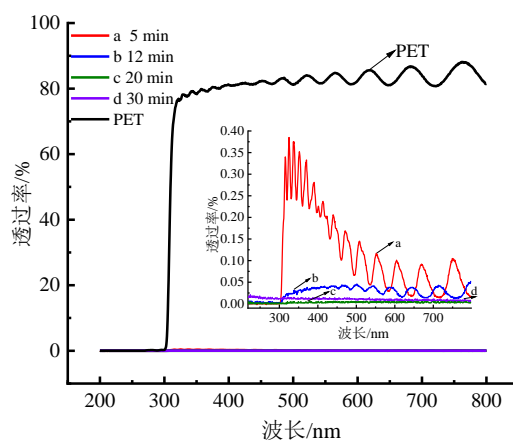


图8 PET 基材和不同沉积时间下制备的铝薄膜在紫外光区和可见光区的透过率曲线

Fig.8 Transmittance of PET substrate and the Al films prepared under different deposition time in the UV and visible regions

2.6 沉积时间对铝薄膜射线粒子透过率的影响

由图8可知沉积时间为5 min的铝薄膜透光率高,因此无法检测 α 、 β 粒子透过率。沉积时间为12、20和30 min的铝薄膜 α 、 β 粒子透过率检测结果如图9所示。可以看出, α 粒子平均透过率分别为567.6、

589.8和580 CPS, β 粒子平均透过率分别为540.9、573.1和557.3 CPS, α 粒子透过率比 β 粒子透过率高;随着沉积时间的增加, α 、 β 粒子透过率均先增大后减小, 20 min时的 α 、 β 粒子平均透过率均达到最高。

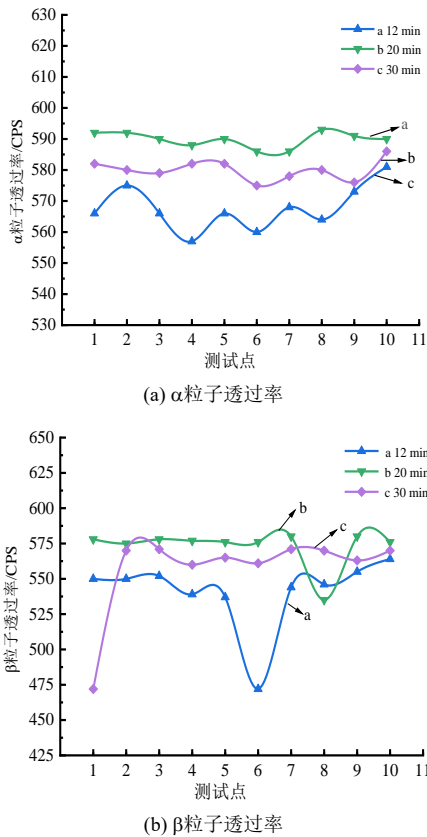


图9 不同沉积时间下制备的铝薄膜的 α 、 β 粒子透过率对比图

Fig.9 Comparison of α and β particle transmittance of the Al films prepared under different deposition time

铝薄膜具有挡光性主要是因为铝金属晶体结构的紧密堆积、表面的光滑度以及自由电子与光线的相互作用, 并且铝在可见光范围内具有较高的折射率和较低的吸收系数的光学特性, 使得光线穿过薄膜的可能性进一步降低, 因此铝薄膜能够有效地阻挡光线的穿透, 实现良好的挡光效果。 α 粒子电离能力强, 但穿透力弱; β 粒子电离能力弱, 但穿透能力较强。 α 粒子和 β 粒子穿过铝薄膜时, 或激发, 或电离, 或被散射。 α 粒子穿过铝薄膜仍能保持原有的直线运动轨迹, 并且能量损失小, β 粒子穿过铝薄膜时能量损失大, 与电子碰撞后的散射角可能很大, 甚至可以到 180° , 运动轨迹被改变, 虽然穿透能力较强, 但是 β 粒子透过率低于 α 粒子^[23-24]。核辐射手持探测仪器的要求是阻挡更多的可见光粒子的同

时保证增加 α 粒子和 β 粒子的平均透过率。铝薄膜挡光性越好, 进入核辐射探测器检测室的可见光粒子数量的越少, 对 α 、 β 粒子数量的检测率越高。如图10所示, 随着沉积时间的增加, α 、 β 粒子透过率变化规律和挡光性变化规律一样, 均是先增大后减小。结合SEM表面和截面扫描结果, 铝薄膜在20 min时的表面最致密均匀, 且厚度最厚, 挡光性更强, 因此在此条件下制备的铝薄膜能够阻挡最多的可见光, 同时透过 α 粒子和 β 粒子能力最强。

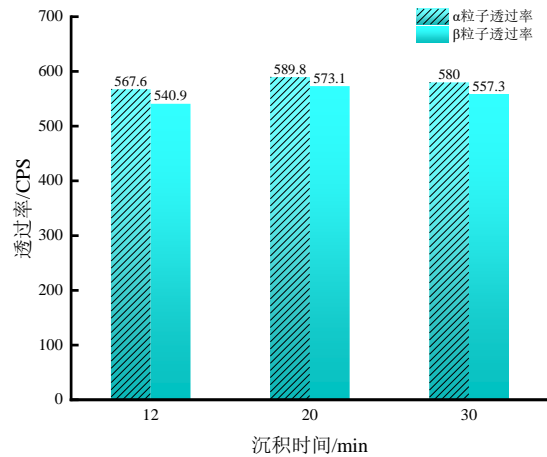


图10 不同沉积时间下制备的铝薄膜的 α 、 β 粒子平均透过率

Fig.10 Average transmittance of α and β particles in Al films prepared under different deposition time

3 结论

本文采用磁控溅射技术在PET基体表面控制沉积时间沉积铝薄膜, 通过组织及性能表征, 得到的主要结论如下:

(1) 沉积的铝薄膜的铝晶粒细小, 分布均匀, 均向Z轴方向呈柱状方式生长; 铝薄膜与PET结合紧密, 平整度好, 无破损等缺陷; 随着沉积时间增加, 铝薄膜厚度先增大后减小, 沉积时间20 min时厚度最高为60.29 nm。

(2) 铝薄膜的相组成主要为铝相, 其衍射面分别为Al(111)、Al(200)、Al(220)和Al(311)。

(3) 在200~800 nm的波长范围下, 随着沉积时间增加, 铝薄膜的光透射率先降低后升高, 沉积时间20 min时光透射率最低在0.002%左右, 挡光性最好; α 、 β 粒子平均透过率均先增大后减小, 沉积时间20 min时均最高, 分别为589.8和567.5 CPS。不同沉积时间下制备的铝薄膜的 α 粒子平均透过率比 β 粒子平均透过率高。

参考文献

- [1] 木易. 核辐射的危害有多大[J]. 生命与灾害, 2017(2): 26-27.
- [2] 冯子雅, 杨小勇, 陈群, 等. 核辐射防护原则—内外兼防[J]. 山东工业技术, 2019(8): 245.
- [3] Krishno C, Ram P, Chandra D H, et al. A review on radionuclide pollution in global soils with environmental and health hazards evaluation[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2023, 45(12): 9245-9266.
- [4] 张烨, 闫平. 国内辐射监测仪表发展探讨[J]. 产业与科技论坛, 2018, 17(16): 101-102.
- [5] 李占双. 西安核仪器厂—书写核仪器耀眼篇章[J]. 中国核工业, 2015(3): 50-52.
- [6] Pino F, Fontana C L, Delgado J, et al. Characterization of a medium-sized CLLB scintillator: single neutron/gamma detector for radiation monitoring[J]. Journal of Instrumentation, 2021, 16(11):11034.
- [7] Srivastavav S, Mitra P, Singh S K, et al. Investigation of a SiPM-GGAG: Ce, B scintillator detector for environmental gamma radiation monitoring[J]. Journal of Instrumentation, 2022, 17(3): T03001.
- [8] 曹保锋, 宋立军, 肇文丽, 等. 一种 α 、 β 射线探测器: 中国, CN201410065825.1[P]. 2017-10-27.
- [9] 赵丹, 梁庭, 林立娜, 等. 磁控溅射法低温制备 Al 膜工艺参数的优化[J]. 微纳电子技术, 2017, 54(12): 852-857, 870.
- [10] Khachatryan H, Lee S, Kim K, et al. Al thin film: The effect of substrate type on Al film formation and morphology[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 122: 109-117.
- [11] 李振宇, 范宇峰, 刘铖, 等. 国产超薄双面镀铝聚酯薄膜的工艺改进和热物性研究[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 219-222.
- [12] 李兆营. 功率对直流磁控溅射氧化钒薄膜电学性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 45-50.
- [13] 徐文慧, 刘杰, 袁志响, 等. 磁控溅射法制备氧化锆涂层及其绝缘性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(7): 68-73.
- [14] 汪中祥, 李永荃. 等离子体预处理对 BOPET 镀铝膜镀铝层附着性能的影响研究[J]. 安徽科技, 2021, (7): 45-46.
- [15] 张以忱. 第二十一讲真空卷绕镀膜[J]. 真空, 2021, 58(5): 110-112.
- [16] Jiang H, Zhu J, Huang Q, et al. The influence of residual gas on boron carbide thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23): 9946-9952.
- [17] 赵印中, 许旻, 李林, 等. 磁控溅射法制备高反射铝膜[J]. 真空与低温, 2008(3): 164-166.
- [18] 钟志有, 周金, 杨玲玲. 溅射时间对掺镓氧化锌透明导电薄膜特性的影响[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2011, 30(3): 34-37.
- [19] Ulises B V, Marcelo S O. Morphological and structural characterization of magnetron-sputtered aluminum and aluminum-boron thin films[J]. Crystals, 2021, 11(5): 492.
- [20] 韦春贝, 代明江, 高阳, 等. AZ91D 镁合金磁控溅射镀铝膜及其化学转化后的耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(4): 30-33.
- [21] Khachatryan H, Lee S N, Kim K B, et al. Al thin film: The effect of substrate type on Al film formation and morphology[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2018, 122: 109-117.
- [22] 李海兵, 徐勇军, 蔡其文, 等. 太阳能高反射薄膜制备技术对薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(3): 34-40.
- [23] 杨万里. 手足表面 α 、 β 污染检测仪的研制[D]. 衡阳: 南华大学, 2021.
- [24] 王迪. 便携式辐射探测仪的设计与实现[D]. 太原: 中北大学, 2021.