

磁控溅射沉积银薄膜/涂层的研究进展

宁哲达, 王一晴, 陈天天, 谭志龙, 闻 明

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘 要: 银薄膜/涂层是一种在高新技术领域极具潜力的新材料, 近年来在现代工业中得到了广泛的应用。采用磁控溅射制备的银薄膜/涂层具有优异的附着力, 通过选择相应的沉积参数可以实现对银薄膜/涂层微观结构及性能的调控。本文综述了磁控溅射沉积银薄膜/涂层的主要制备工艺, 评述了银薄膜/涂层在其主要应用领域内的研究进展, 并对其未来的发展进行了展望。

关键词: 磁控溅射; 银薄膜/涂层; 显微结构; 应用

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)12-4773-10

随着电子信息等新兴高技术产业的发展, 薄膜/涂层科学应用日益广泛。近年来, 在国家政策的大力支持下, 我国逐渐成为世界上薄膜/涂层材料的最大需求地区之一^[1]。贵金属 Ag 具有良好的化学稳定性, 高电导率和热导率, 特有的电学、光学等性能, 广泛应用于高性能薄膜/涂层材料的制备, 在 Low-E 玻璃低辐射层、太阳能电池电极层以及医用器械抗菌涂层等领域的应用不断得到拓展。

薄膜/涂层沉积的方法有很多, 物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 与化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是 2 类常用的沉积方法。CVD 可分为低压型、常压型、等离子体增强型和金属有机化合物型。PVD 可分为热蒸发沉积和等离子体溅射沉积。而热蒸发沉积又可按蒸发方式不同, 分为电阻蒸发沉积与电子束蒸发沉积。等离子体溅射沉积也可以根据等离子体产生的方法不同, 分为直流溅射 (direct current sputtering, DC)、交流溅射 (alternating current sputtering, AC)、射频溅射 (radio frequency sputtering, RF) 和磁控溅射 (magnetron sputtering, MS)^[2]。PVD 可以对薄膜的微结构及性能如光电特性、生物相容性和抗菌性等进行综合调控。PVD 通过蒸发或溅射等方式将源材料转换为气相后沉积到基板表面^[3]。沉积过程中的物质转移过程可以是热力学作用的结果, 如典型的蒸发过程等; 也可以是一系列高能离子碰撞材料表面导致原子脱离的动力学喷射过程, 这一过程通常称为溅射^[4]。

热蒸发和溅射是常用的 2 种 PVD 方法, 热蒸发具

有高沉积率、高真空度、清洁的环境以及广泛适用于各类膜料的优点, 这些优点使其广泛应用于大面积的卷绕镀膜。然而热蒸发的电子动能比溅射小很多, 沉积得到的薄膜颗粒粗大且膜层易脱落。针对其缺点人们又发展了溅射沉积的方法。与热蒸发相比, 溅射出的原子具有更高的能量, 因而所制得的薄膜结构更加致密且表面粗糙度低, 膜材料与基底材料的结合力显著提升。该方法还可通过成分控制来制备合金薄膜及高熔点材料的薄膜等。

1 磁控溅射原理

随着时代发展, 单一的溅射工艺已经不能满足现代工业生产的需求。为了改进传统的溅射, 研究者设计了几种新型溅射系统: 施加脉冲电压、射频或微波功率获得额外电离、或增加磁约束等方式实现^[5-7]。磁控溅射被应用于 DC、AC、RF 以及反应溅射的变种, 极大提高了这些工艺的效率。磁控溅射在上世纪末期发展迅速, 现已成为工业生产中薄膜沉积的首选工艺之一, 主要优点如下: (1) 溅射出来的粒子能量为几十电子伏特, 比蒸镀粒子的能量大, 所以膜/基结合力较好, 成膜较致密; (2) 可实现大面积靶材的溅射沉积, 其沉积面积更大更均匀; (3) 可用于高熔点金属、合金和化合物材料成膜; (4) 溅射速率高, 基底升温小。

磁控溅射原理如图 1 所示。通常将拟沉积的材料作为靶材, 固定在阴极上, 基片作为阳极。系统抽至高真空后充入气体, 在阴极和阳极间施加高压并形成辉光放

收稿日期: 2021-12-10

基金项目: 云南省国际合作计划项目 (2014IA037); 云南省创新团队项目 (2019HC024); 云南省科技厅科研院所技术开发研究专项 (2018DC004)

作者简介: 宁哲达, 男, 1998 年生, 硕士, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, E-mail: nzd@ipm.com.cn

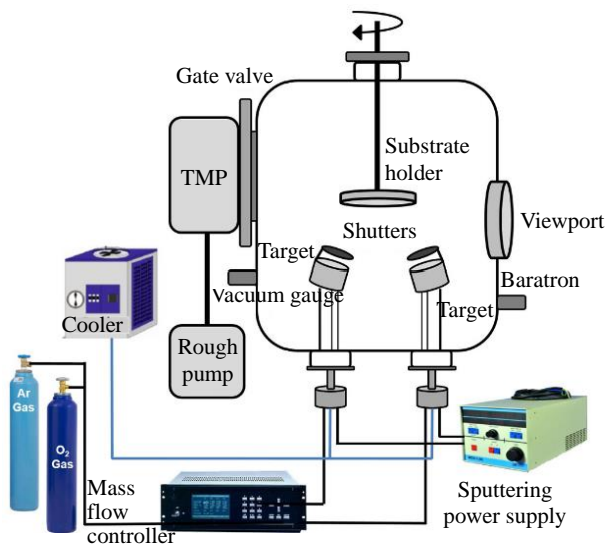


图 1 磁控溅射原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of magnetron sputtering principle^[8]

电。溅射过程中，磁场和电场的耦合作用使得电子在靶材表面附近呈螺旋型运动，增大了气体分子的离化率。电离产生的阳离子在电场作用下高速轰击靶材，导致靶材原子脱离靶材表面并沉积在基片上形成薄膜。

2 银薄膜/涂层的生长机制

由于 Ag 薄膜在光学应用方面的性能优于其它金属薄膜，因此一直备受关注^[9]。Ag 的生长方式极大地影响了薄膜的光学效应，进而影响薄膜的反射率。因此，对 Ag 薄膜生长机制的研究对于 Ag 薄膜结构性能的调控具有指导意义。

衬底上沉积金属薄膜的过程遵循三维岛状生长模式，即 Volmer-Weber 生长模式。被沉积金属与衬底之间的浸润性通常比较差，所以到达衬底的金属原子会更倾向于自身原子相互键合，而不是与衬底原子相键合。所以在沉积初期，金属原子首先在衬底表面聚集成无数个孤立的小核，进而形成三维岛状结构，而非连续的薄膜。由于金属岛之间互相隔绝，此时金属薄膜的导电性极差，其光学常数和性质取决于岛屿状 Ag 颗粒的大小、形状以及它们的分离程度、衬底、沉积条件等。同时，粗糙的金属薄膜表面的孤立金属岛在可见光范围内会引起强烈的表面等离子体共振，导致金属薄膜对光吸收的增加，降低了金属薄膜的透光率^[10-12]。随着更多金属原子沉积到衬底表面，相互隔绝的金属岛会逐渐长大至相互连通，最终形成连续的薄膜。孤立金属岛开始连通时对应的厚度被定义为金属的渗透阈值^[10]。当金属薄膜厚度在渗透阈值附近时，表面等离子体共振消失，透光率得到极大地提高。同时，由于连续金属薄膜的形

成，其导电性也大大提高，由“绝缘体”转变成“导体”。在金属薄膜厚度超过该临界点（即渗透阈值）后，随着厚度的增加，金属薄膜的导电性得到进一步改善，但透光率持续降低。

在溅射沉积薄膜中，沉积后热处理通常会引起晶粒长大和相关组织的变化。前者是由晶界能和表面/界面能最小化驱动的，后者是由表面和界面能及应变能最小化之间的相互作用引起的，前提是材料具有弹性各向异性^[13]。晶粒生长通常分为正常和异常 2 种类型。正常的晶粒生长通常被沟槽阻挡，当晶粒达到薄膜厚度的 2~3 倍时停止生长^[14]。在此情况下，晶粒粒度分布通常为正态分布。在正常晶粒生长过程中，系统的能量通过晶界面积最小化的过程降低，这相当于晶界曲率的减小。当有一组晶粒的生长受到表面和界面能或应变能变小的影响时，就会出现异常晶粒生长^[15]。在第 1 种情况下，正常晶粒生长受阻导致薄膜内部产生应力集中，直到某一区域内的晶粒产生择优取向。在第 2 种情况下，钉扎位错的局部溶解可能在短时间内触发一个随机区域晶粒的生长。在这 2 种情况下，中间阶段的晶粒尺寸分布都是双峰的，直到异常长大的晶粒合并，达到膜厚数倍的平均晶粒尺寸^[16]。

3 磁控溅射沉积 Ag 薄膜/涂层的主要应用

多数情况下，磁控溅射薄膜性能优于其它物理气相沉积的薄膜，并且可以在更薄的薄膜厚度下实现具有与其它表面薄膜制备技术制备的薄膜相同的功能。因此，磁控溅射获得的 Ag 薄膜/涂层在包括建筑节能材料、光太阳能电池、生物医学应用等领域内获得了广泛的应用。

3.1 低辐射薄膜（Low-E 薄膜）

Ag 因在室温下具有优异的导电性而在金属基多层膜中有着广泛的应用^[17,18]。常被用作可见光和红外光谱区域宽带反射镜的薄膜材料^[19]，同时 Ag 薄膜在具有复杂光谱性能的多层结构光学滤光片中也显示出潜在的应用前景，如分束器和 low-E 玻璃等^[20,21]。

在许多国家，超过 40% 的生产能源被用于建筑的加热和冷却需求^[22]。低辐射层可以反射红外辐射，从而减少室内的热量流失。理想的低辐射涂层在太阳光谱范围内具有较高的透过率的同时，还应在红外光谱范围内具有较高的反射率。因此，选择合适的低反射率金属层对于建筑节能而言至关重要。根据 Hagen Rubens 关系，电阻率越小，金属的正常反射率越高，这是选择低电阻金属的理论基础。理论上来说，贵金属如 Au、Ag 和 Pt 在红外区域具有很高的反射率，都可以用作低辐射层^[23]。与 Au 和 Pt 的价格相比，Ag 的成本与生产太

阳能接收器所用的其他材料(如 Mo 和 W)相当。人们曾多次尝试选择 Ag 薄膜作为金属反射层,并获得了一些新型涂层^[24,25]。例如, Antonaia 等^[26]通过基底预处理和自适应层沉积提高了 Ag 层的粘附强度和形态稳定性。因此, Ag 相对低廉的价格使得 Ag 薄膜成为低热反射率涂层的理想候选材料之一。

以电介质/金属/电介质为主的多层复合低辐射膜玻璃已成为目前世界上最为广泛使用的低辐射玻璃。其膜层材料通常由磁控溅射法制得。电介质膜的材料一般是透明金属氧化物如 SnO₂、ZnO、TiO₂ 等或类似绝缘材料如 Si₃N₄ 等。金属层在低辐射多层膜体系中起关键作用,它将决定整个膜系的辐射率并直接影响膜系的透射比和反射比。在实际应用场景中,薄膜金属层的稳定性问题是影响低辐射玻璃性能的主要因素。非常薄的 Ag 层(通常小于 20 nm)由于氧化和其它化学反应等过程,会发生快速的形态和化学变化,这些过程是由多层结构内部自然引发的^[27,28], Sun 等^[9]的研究也证实了这一观点。因此,对临界厚度(渗透阈值)附近的 Ag 薄膜结构及性能的研究对于 Low-E 玻璃中低辐射涂层整体性能的调控有着至关重要的意义。

Klöppel 等^[29]对多层 Ag 薄膜稳定性的研究表明,多层膜获得低电阻率的关键是通过严格控制氧化物性质和提高沉积温度进而优化 Ag 层的生长条件来实现的。在同一时期, Arbab 等^[30]证实在 ZnO 上采用直流磁控溅射沉积 2~3 nm 的 Ag 薄膜同时显示出较低的电阻率和较高的热稳定性。Kato 等^[31]用磁控溅射法在钠钙硅酸盐玻璃衬底上沉积 Ag 薄膜,研究了溅射沉积过程中阴极电压对 Ag 薄膜电阻率和微观结构的影响。其研究表明,在低阴极电压下沉积的 Ag 膜具有较低的电阻率且电阻率较低的 Ag 薄膜显示出较大的晶粒和较高的晶粒密度。Xu 等^[32]对磁控溅射沉积 Ag 薄膜的热反射率进行了研究,其中沉积温度对 Ag 薄膜微结构的影响如图 2 所示,沉积温度越高,表面 Ag 颗粒越粗大,粗糙度也随之增大。其研究表明,Ag 薄膜的晶粒优先沿(111)方向生长。随着厚度的增加,由于晶粒的长大,Ag 薄膜的反射率先增大后减小。这是由于在开始阶段,单个核逐渐转化为岛,岛状结构逐渐生长,在形成连续的薄膜之后,反射率保持稳定,当 Ag 薄膜的厚度达到饱和时,由于颗粒的粗化,散射损耗增加,其反射率降低。

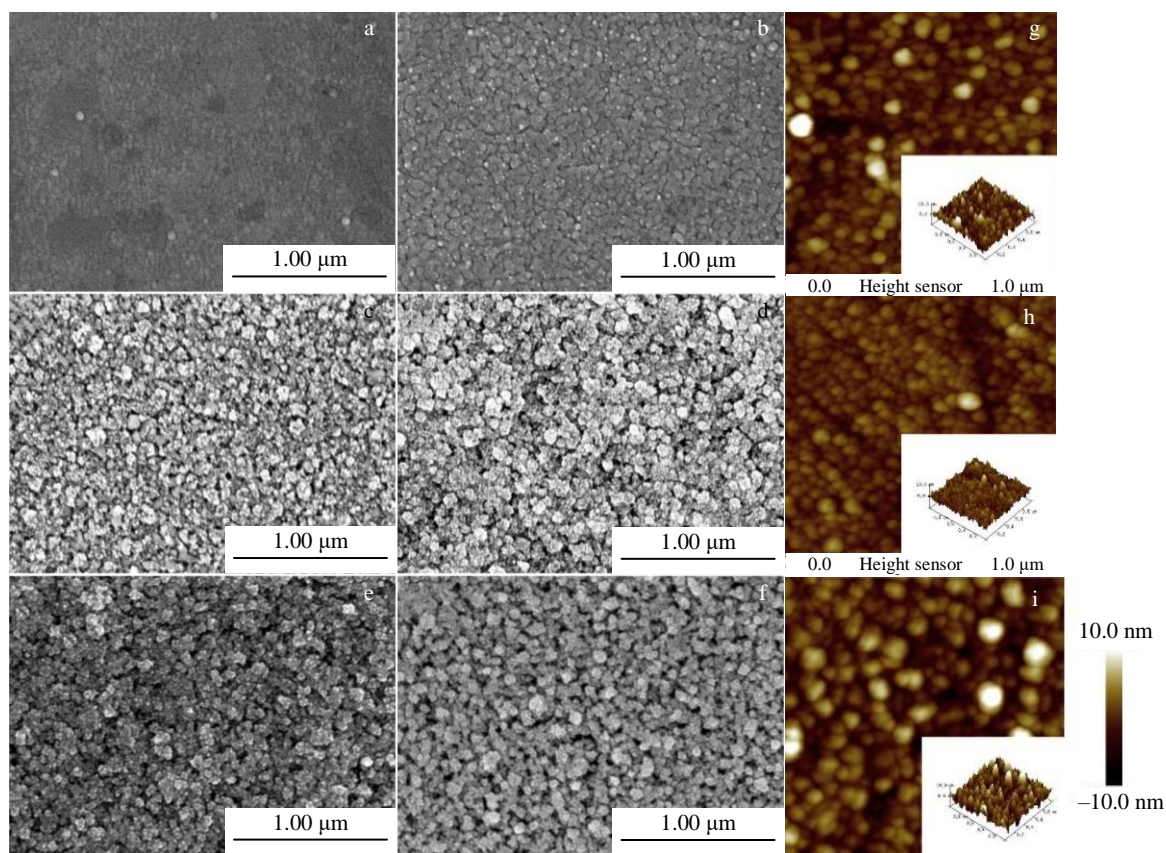


图 2 不同沉积温度制备的 Ag 薄膜的微结构

Fig.2 Surface morphologies of Ag films at the deposition temperature of 25 °C (a), 100 °C (b), 200 °C (c), 300 °C (d), 400 °C (e), and 500 °C (f); AFM morphologies of Ag film with the thicknesses deposited on the glass of 42 nm (g), 104 nm (h), and 190 nm (i)^[32]

Cinali 等^[33]和 Oje 等^[34]研究了沉积功率对成膜结构的影响,如图 3 所示。沉积功率是影响 Ag 膜相、微观结构、电阻率、光学性能和红外发射率的关键参数。溅射功率越高,薄膜越厚,表面孔洞越少。随着等离子体功率的增加,碰撞离子在基底上的动能增强,更多的原子可以到达基底表面并扩散。因此,随着沉积功率的增加,Ag 薄膜的结晶性质得到改善。Ag 原子的岛状生长导致了孔洞的产生,为离子的扩散和渗透奠定了基础。其中 Cinali 等^[33]采用射频磁控溅射法在玻璃基片上制备了一种 3 层结构的 Ag 基 Low-E 涂层,其结构为掺铝氧化锌(AZO)/Ag/AZO。研究结果表明,在较高的等离子

体功率下制备的 Ag 膜具有较高的堆积密度、较好的结晶性、较低的电阻率和较低的红外发射率。与单一 Ag 层相比,含 Ag 金属夹层的 AZO “三明治”结构增加了可见光透过率,同时显著降低了可见光反射,其光学常数 n 和 k 随薄膜波长的变化以及沉积功率的变化如图 4a 所示。Ding 等^[35]在玻璃衬底上沉积了厚度在 15~75 nm 之间的 Ag 薄膜,其光学常数 n 和 k 随薄膜波长的变化以及沉积功率的变化如图 4b 所示。随着银膜厚度的增加, n 逐渐减小,另一方面,消光系数 k 在所有厚度下几乎保持相同值。

对于低辐射 Ag 薄膜的研究表明,薄膜最终的性能

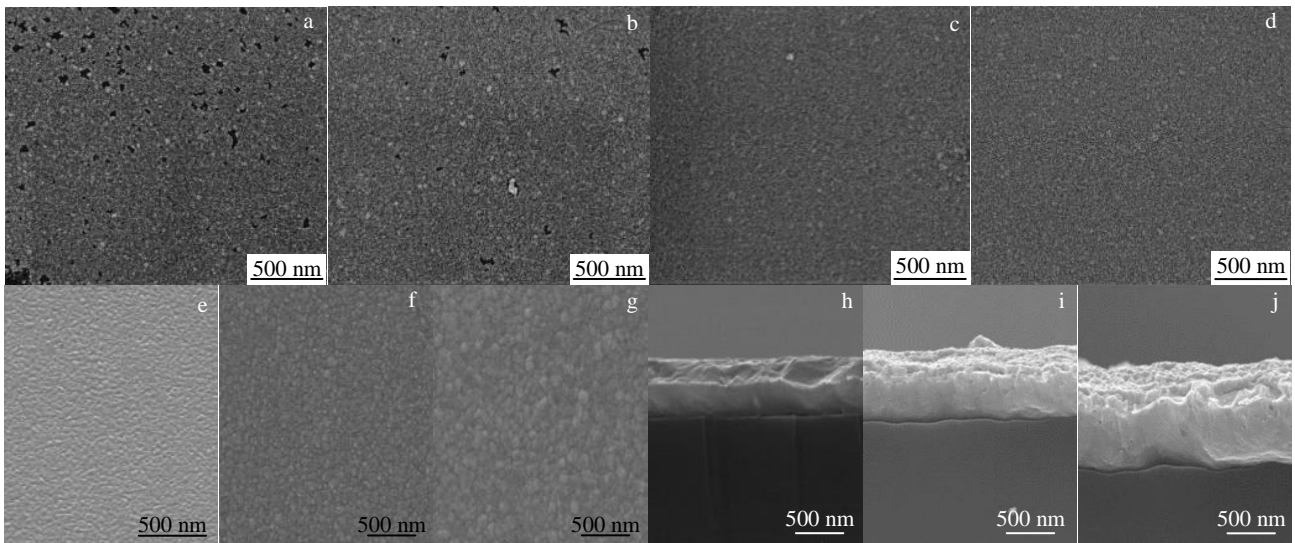


图 3 不同沉积功率制备的 Ag 薄膜的微结构

Fig.3 SEM surface morphologies of the Ag thin films prepared under the deposition power of 25 W (a), 50 W (b), 75 W (c), and 100 W (d)^[33]; SEM surface (e~g) and cross section (h~j) morphologies of Ag thin films deposited at 60 mL/min under the deposition power of 250 W (e, h), 300 W (f, i), and 350 W (g, j)^[34]

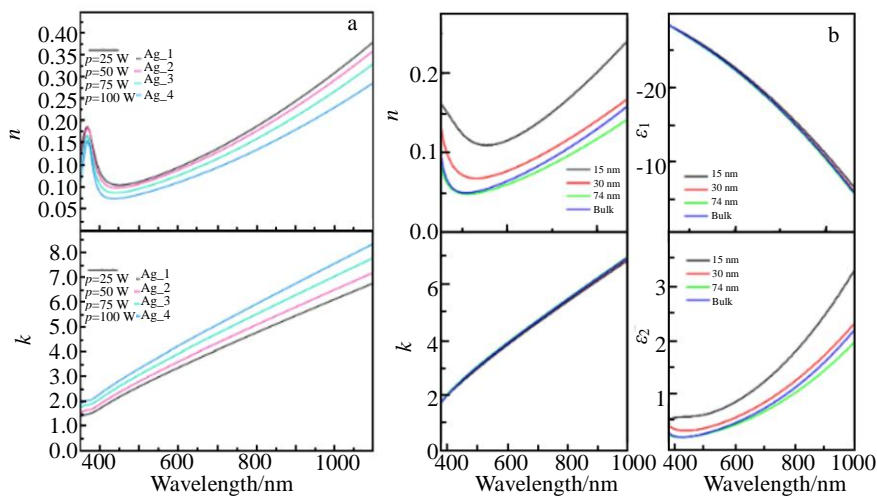


图 4 Ag 薄膜光学常数 n 和 k 随波长的变化

Fig.4 Variation of the optical constants n and k of Ag thin films from 350 nm to 1100 nm as a function of deposition power (a)^[34]; refractive index (n) and extinction coefficient (k) and real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function for Ag thin films deposited on glass (b)^[35]

与其沉积方式和沉积参数密切相关。提高沉积温度会使 Ag 薄膜临界成核尺寸增大，增大薄膜表面粗糙度。适当提高沉积功率可有效消除薄膜表面孔洞等缺陷，提高薄膜的致密性。而 Ag 薄膜的光学特性具有明显的厚度依赖性，随着薄膜厚度的增加，反射增大，透射率减小，折射率减小，消光系数增大。

3.2 透明导电薄膜 (transparent conductive films, TCFs)

透明导电薄膜因其低电阻率、高光学透明度等特性而受到人们的广泛关注^[36,37]。目前，透明导电薄膜已广泛应用于光电子学、微电子学、电磁学、太阳能电池等多个领域，主要包括光电器件(透明电极、智能窗等)^[38,39]、减反射防静电涂层以及发光二极管(LED)和透明电磁屏蔽^[40-44]等。

透明导电薄膜作为减反射层和透明电极，是太阳能电池的重要组成部分，对于提高太阳能电池的光电转换率至关重要。作为前电极，透明导电薄膜的作用是像窗口一样让光线通过到达光伏器件的吸收层。作为后电极时，透明导电薄膜则起到中间层的作用，既用来改善光伏吸收层和金属反射层之间的接触电阻，又通过调节反射系数来起到光耦合层的作用^[45]。金属透明电极应用于有机太阳能电池中，其透光率是影响电池性能的主要因素。Ag 薄膜在部分光电子领域的应用结构如图 5 所示^[46-48]。

Xue 等人^[49]研究发现，在透明电极的表面增加一层介电层，可以有效提高金属透明电极的透光率。其中，比较常见的优化透明电极光学性质的增透层有 WO_3 、 MoO_3 、 ZnS 等。形成的电介质/金属/电介质多层结构的电极作为器件的透明电极^[50,51]。近年来，ITO/金属/ITO 多层薄膜引起了人们的广泛关注，并被认为是传统单层 TCFs 的潜在替代品。通常，ITO 薄膜之间的中间金属层包括 Ag、Au 和 Cu，厚度仅为几个纳米^[52]。而 Ag 薄膜由于其优异的片电导率、良好的透明度和中性

的透射色的优点成为 ITO 薄膜中间层的首选金属层。此外，通过磁控溅射等技术，Ag 的沉积可以很容易地进行尺度化，覆盖较大的表面，从而提供均匀的大面积纳米级薄膜^[53]。多项研究已经证实，Ag 薄膜是改善光学和电学性能的最佳选择^[54,55]，同时由 3.1 可知，Ag 薄膜的光电性能具有明显的厚度依赖性。当厚度为其渗透阈值时，Ag 薄膜的透光率和电导率达到优化组合，相应有机太阳能电池往往能达到最佳性能。

Guillén 等^[56]采用室温溅射法在普通钠钙玻璃衬底上制备了 ITO/Ag/ITO 多层膜，并研究了单层和多层结构的光学和电学特性与 Ag 和 ITO 膜厚度之间的关系。其结果表明了透过率和片电阻值主要取决于 Ag 薄膜的厚度，而达到最大透射率的波长范围可以通过调整 ITO 薄膜厚度来改变。Wang 等^[57]也做了类似的工作，他们采用直流磁控溅射法制备了氧化铟锡/银/氧化铟锡 (ITO/Ag/ITO, IAI) 多层结构，作为无机全固态电致变色器件的导电透明电极。实验结果表明，当 Ag 沉积时间为 10 s (厚度约 10 nm) 时，IAI 多层结构表现出最佳的电学和光学性能组合，其最高值为 54.05 (片电阻为 $6.14 \Omega \text{ cm}^2$ ，光学透射率为 90.83%)。Sibin 等^[58]采用 In:Sn(90%:10%)和 Ag 金属靶，在室温下采用反应磁控溅射系统在玻璃和柔性 FEP 衬底上溅射制备了 ITO/Ag/ITO 多层，发现随着 Ag 层厚度的增加，透射率增加，达到最佳厚度后透射率降低。玻璃衬底上的 ITO(60 nm)/Ag(13 nm)/ITO(60 nm)涂层的透射率约为 88.6%，薄层电阻约为 $7.1 \Omega/\text{sq}$ ，在 FEP 衬底上沉积的 IAI 在 $\lambda=550 \text{ nm}$ 时的透射率约为 90.2%，片电阻约为 $6.9 \Omega/\text{sq}$ 。Ferhati 等^[55]提出了一种基于粒子群优化 (PSO) 技术设计 ITO/Ag/ITO 多层膜几何结构的方法，利用射频磁控溅射技术制备得到优化的 ITO (35 nm)/Ag(8 nm)/ITO(15 nm)多层膜结构。研究发现，所制备的透明电极透射率高达 94% 以上，薄层电阻为 $4.5 \Omega/\text{sq}$ ，同时实现了增强透明性和降低片电阻的

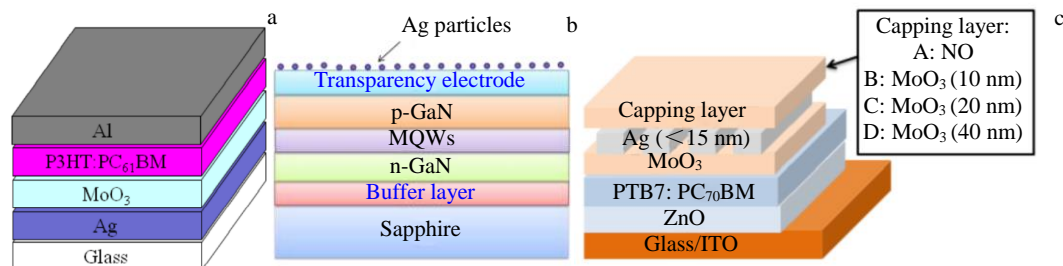


图 5 Ag 薄膜在部分光电子领域的应用结构示意图：基于 Ag 薄膜电极的有机太阳能电池的器件结构、在 LED 芯片透明电极上制备 Ag 薄膜示意图^[47]及基于 Ag 薄膜透明电极的有机太阳能的器件结构

Fig.5 Device structure of organic solar cell based on Ag thin film electrode (a); schematic diagram of prepared Ag thin film on transparent electrode of LED chip (b)^[47]; structure of organic solar device based on Ag thin film transparent electrode (c)^[48]

双重作用。Djefal 等^[59]采用射频磁控溅射技术设计了一种优化的 IAI 多层电极, 其结果显示, 经过退火处理的薄膜样品平均透明度保持在 89% 以上, 且经过 600 °C 热处理的电极电阻仅为 2.95 Ω/sq 。这证实了退火热处理对提高薄膜光学性能是有效的。

此外, 为了探究 ITO 陶瓷膜的脆性和在使用条件下的接触损伤等问题, Wang 等^[60]在射频 (RF) 和直流 (DC) 磁控溅射后, 在不同退火温度下制备了 3 种 IAI 多层薄膜, 实验结果表明与普通单层 ITO 膜相比, 3 层结构对 Ag 薄膜生长的择优取向有较大影响, 表面粗糙度、晶格净畸变和残余应力值降低; 对于完全退火的 ITO/Ag/ITO 多层膜, 硬度增加、杨氏模量降低。随着退火温度的升高, ITO/Ag/ITO 多层膜的耐磨性显著提高。这表明通过制造多层复合材料来提高膜层的机械性能是可行的。

ITO 作为使用最广泛的透明电极之一, 具有低电阻率, 高透光率, 以及通过磁控溅射等工艺实现批量生产的可行性的优点^[58]。然而考虑到稀有金属铟(In)给批量生产带来的成本问题, 采用其它金属氧化物如 MoO_3 代替 ITO 与 Ag 形成多层复合导电薄膜也是一种可行的思路。对于此, 研究者已经开展了很多工作^[46,48,61], 由于该多层膜结构主要通过热蒸发制备, 本文就不再此进行赘述。

最近的一些研究提出了其它具有优异光电性能的多层膜结构。这些结构中的大多数与前文综述的 IAI 结构多层膜一样, 由 2 个不同的介电层组成, 需要 3 种目标材料。例如氧化锌锡(ZTO)/Ag/ZTO^[62]、ITO/Ag/ZTO^[63]、IGZO/Ag/IGZO^[64]等。Ekmekcioglu 等^[8]研究了基板对 ZTO/Ag/ZTO 多层膜的结构、光学和电学特性的影响。其研究表明, 在 SLG、PET 和 PC 基板上生长的 ZTO/Ag/ZTO 多层膜具有非常高的光透射率和低表面电阻。因此, 在多种基板上的 ZTO/Ag/ZTO 多层膜都可以作为氧化铟锡 (ITO) 薄膜的一种有前途的替代品。Yuan 等^[65]使用射频 (RF) 磁控溅射在玻璃基板上沉积 IGZO/Ag/IGZO 三层膜, 发现 Ag 的沉积时间对 IGZO/Ag/IGZO 三层薄膜的导电和透射率特性有很大影响。沉积时间为 25 s 的 IGZO/Ag/IGZO 三层薄膜具有优异的光学和电学性能, 为诸如触摸传感器、太阳能电池、电阻随机存取存储器、表面等离子体共振设备等领域的透明导电电极的多层膜结构设计提供了有益参考。

此外, Ag 还是一种非常有潜力的 ZnO 材料掺杂剂, 可用于获得用于光电子应用的高导电透明薄膜, 例如应用于太阳能电池中的透明电极、平板显示器等领域。Barman^[66]等采用磁控溅射系统进行了 ZAZ (ZnO/Ag/ZnO) 和 AAA (AZO/Ag/AZO) TCO 多层膜的制备。研究发现多层膜的特性与商业 ITO 薄膜的特

性相当。与商业 ITO 薄膜相比, ZAZ 和 AAA 多层膜 (厚度约为 70 nm) 表现出更好的电学性能。

因此, Ag 应用于电介质/金属/电介质多层结构中能够有效提升透明导电薄膜的光电性能。复合膜层的透过率和片电阻值主要取决于 Ag 薄膜的厚度。当 Ag 层厚度达到其在多层膜结构中的渗透阈值 (10 nm 左右) 时, Ag 薄膜的透光率和电导率达到最优的组合, 应用于相应有机太阳能电池能使其达到最佳性能。衬底同样是影响复合膜层光电性能的因素之一, 因此, 选用不同衬底或对原衬底结构进行优化同样也是提升复合膜层光电性能的有效手段。此外, 对薄膜沉积方式和参数的优化、沉积态多层薄膜的退火处理或对新型多层膜结构的设计探索也为多层膜综合性能的进一步提升提供了可能。

3.3 抗菌涂层

目前, 通过使用诸如等离子喷涂, 溶胶凝胶, 脉冲激光沉积, 电泳沉积, 电化学沉积和磁控共溅射或这些技术的组合, 可以获得同时具备生物相容性和抗菌性能的功能涂层。钛(Ti)、钛合金和 316L 不锈钢(SS 316L)等各种金属基板材料广泛应用于医疗设备各种金属基板材料, 如螺钉植入、外科器械和牙科应用等^[67]。316L 不锈钢因其成本低、耐腐蚀性能好, 在医疗设备中得到了广泛的应用^[68]。与手术器械相关的手术部位感染是导致患者术后延迟恢复的主要原因之一, 感染患者以金黄色葡萄球菌和大肠杆菌感染为主。金黄色葡萄球菌一旦以生物膜形式存在于临床工具表面, 就很难根除。生物膜表现出强烈的抗生素耐药性, 当使用抗生素去除生物膜时, 并不能达到理想的效果^[69]。因此, 在手术器械表面制备抗菌涂层以防止细菌附着和生长是消除这种感染隐患的一个潜在选择。

在具有抗菌性能的 Ag、Cu、Zn 等金属中, Ag 是一种古老而有效的抗菌剂, 对多种致病菌具有强的抗菌活性^[70]。但 Ag 价格较高, 且在较高浓度时存在生物安全性问题。Ag 的杀菌机制不同于传统的化学合成抗菌剂, 其主要是利用重金属离子对细菌蛋白质的改性作用, 所以具有不易产生耐药性的特点。几十年来, 研究人员已经制备了几种类型的抗菌涂层, 以防止手术造成的伤口感染。Shevtsov 等^[71]通过对成纤维细胞 MG-63 细胞、间充质干细胞 (mesenchymal cells, MSCs) 和细菌生长的体外研究证实了 Ag 层的非细胞毒性和抗菌性。纳米 Ag 具有量子效应、小尺寸效应、比表面积大等特点, 其抗菌持久、抗菌谱广、毒性低。因此, 在材料表面制备纳米 Ag 改性层受到极大关注。银纳米粒子 (silver nanoparticles, AgNPs) 由于其较大的比表面积而增加了 Ag 离子的释放率, 进而显示出优异的抗菌特性。从表面释放的 Ag 离子可通过离子通道渗透到细菌

中而不会破坏细胞膜进而不会造成核糖体、酶、蛋白质和 DNA 的损伤。Ivanova 等^[72]将 Ag 纳米颗粒包埋在 HA 涂层上, 在 Ag 含量适当的情况下, 观察到其具有抗菌作用而无细胞毒性。Yu 等^[73]通过控制 Ti-Ag-N/Ag 多层膜中 Ag 的含量, 改善了其与细胞的相容性。在物理化学方面, Ag 颗粒的大小, 降解性和团簇程度在影响细胞活性中至关重要。

到目前为止, Ag-Au/PTFE、Zr-Cu-Ag 和 TiN 是常用的外科器械涂层剂^[74-76]。然而, 由于其固有的缺点例如化学和热不稳定性、低耐用性、低硬度和耐腐蚀性、低抗菌性以及生物相容性等, 研究者更倾向于另一种选

择。结晶氧化钽 (Ta_2O_5) 对于抗血栓的形成具有显著作用, 然而, Ta_2O_5 在基底上的粘附强度差, 会导致植入物涂层过早失效。当 Ta_2O_5 与 Ag 结合后, 能有效提高涂层与基底之间的结合力, 克服这一限制。Huang 等^[77]发现, 在 Ag- Ta_2O_5 涂层中, 12.5%浓度的 AgNPs 能提供有效的抗菌作用而不引起细胞毒性的最大限度。 Ta_2O_5 在基板上的附着强度较差是导致涂层过早失效的关键原因, 当 Ta_2O_5 与 Ag 结合后, 克服了这一限制。为了避免或限制细菌粘附在手术工具表面, Alias^[78]等研究开发了 Ag/Ag Ta_xO_x 纳米复合薄膜。

图 6 为 Ag/Ag Ta_xO_x 复合涂层的微结构, Ar:O₂ 流量

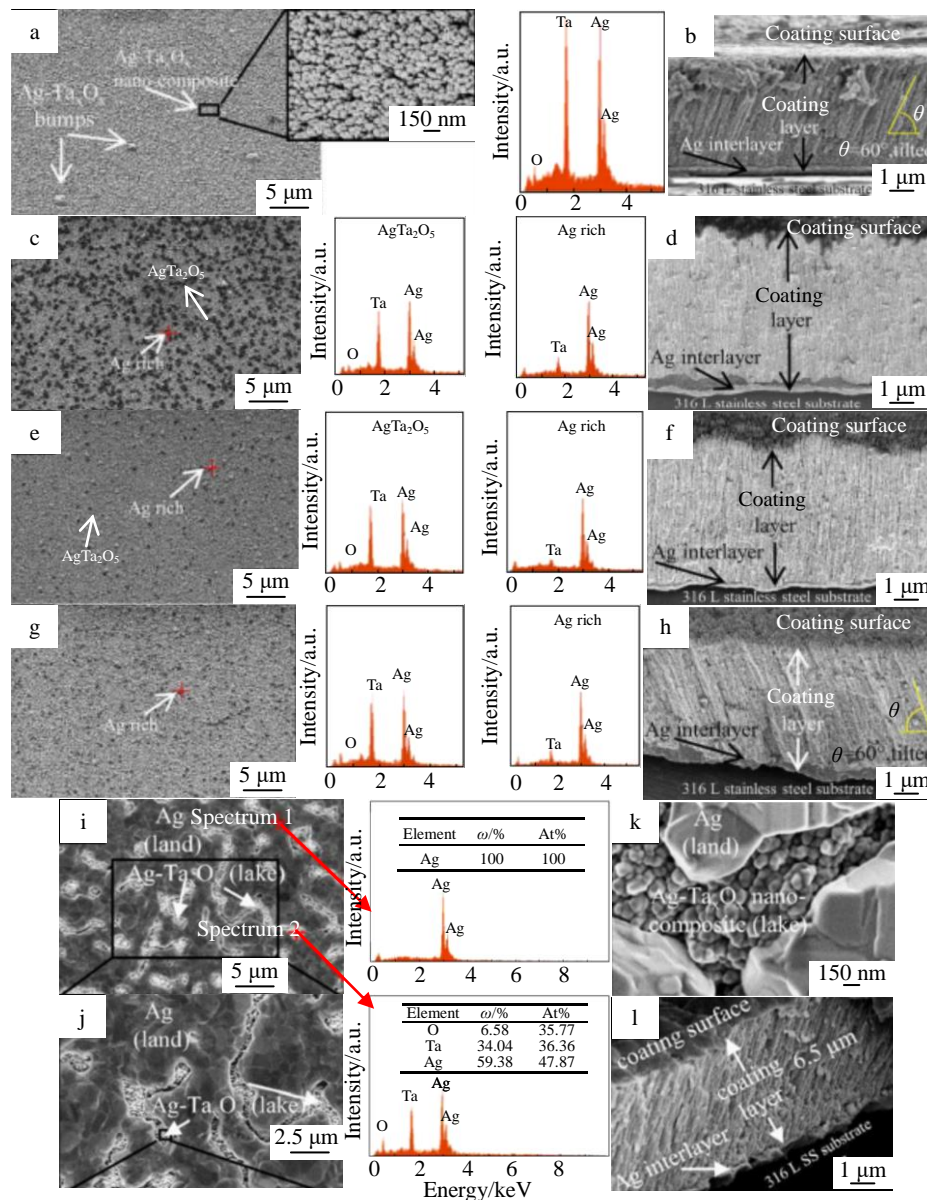


图 6 Ag/Ag Ta_xO_x 复合涂层的微结构及 EDS 分析

Fig.6 FESEM surface and cross-sectional morphologies, EDS analysis of as-sputtered samples: (a, b) sample A, (c, d) sample B, (e, f) sample C, and (g, h) sample D; (i) FESEM surface morphology and EDS analysis results of sample C; (j) enlarged view of the square area of Fig.6i; (k) enlarged view of the square area of Fig.6j, (l) cross sectional morphology of sample C (annealed at 400 °C)^[79]

比对富 Ag 颗粒的横截面微观结构有重要影响, 沉积功率对富 Ag 颗粒的团聚有重要影响, 而基体温度对涂层致密性有显著影响。在此基础上, Alias 等^[79]进一步探究了沉积功率和衬底温度对 Ag/AgTa₂O₅ 复合涂层生长机制的影响。Alias 等人的实验探究了溅射功率、Ar:O₂ 流量比以及衬底温度对 Ag/AgTa₂O₅ 复合涂层微观形貌的影响, 进而能选择相应参数来改变复合涂层的结构, 以达到对涂层性能的优化。对沉积后的 Ag/AgTa₂O₅ 纳米复合膜进行热处理, 能提高其力学性能。溅射后薄膜在温度 400 °C 下的热退火可诱导 Ag 微观结构的偏析, 结晶度和附着力提高约 152%, 证实了手术器材 316L 不锈钢上采用 PVD 制备 Ag/AgTa₂O₅ 复合抗菌涂层在复杂的手术环境中使用时, 热处理后薄膜的优异粘附强度能有效减少涂层的剥落, 进而避免细菌在手术器材表面形成生物膜。

此外, Echavarría 等^[80]采用非平衡磁控溅射技术在 AISI 316L 钢上制备新型 Ta/TaN/TaN-Ag/TaN(Ag-TaN) 多层涂层系统。研究表明, 复合涂层的结构、机械性能释放取决于其制备过程中施加的偏压, 这主要是 TaN 扩散层的致密程度受其影响。多层涂层表现出较优的机械性能, 而 Ag 纳米团簇的掺杂降低了涂层的硬度。TiN 涂层能够有效地提高生物钛合金的耐磨和耐腐蚀性^[81], 而 Ag-TaN 涂层表现出比钢基体和 TaN 基涂层更好的电化学活性、优异的机械性能和低于平均值的细胞毒性, 使这种多层膜可用于生物医学应用。

最近研究者们报道了抗菌自清洁表面的纳米结构 TiO₂ 涂层及低温沉积方法的最新研究进展^[82]。AgNPs 通常被用作掺杂剂, 因其在特定浓度范围内具有优异的抗菌性且对人体无毒^[83]。据报道, TiO₂-Ag-纳米复合材料比纯钛酸具有更高的抗真菌和抗菌效果^[84]。Vladkova 等^[85]采用磁控溅射制备了具有抗菌活性的 TiO₂/SiO₂/Ag 三层纳米复合薄膜。结果表明, 该复合薄膜能有效抑制大肠杆菌生物膜的形成, 可应用于相关医疗器械的表面改性。Kim 等^[86]通过靶离子诱导等离子体溅射 (TIPS) 和 Ag 溅射的两步工艺在 Ti 表面上制备了稳定的抗菌 Ag 纳米结构, 实现了抗菌活性和细胞性能的优化组合。Ag-TIPS-Ti 的抗菌性可控、与成纤维细胞组织亲和性好, 为研发可靠的长期牙科种植体提供了新思路。Lenis 等^[87]通过一步磁控溅射获得了一种新型的 Ag-CaP 复合涂层。其结果显示这种复合涂层可促进细胞增殖和成骨细胞在其表面的粘附且对细菌生长具有明显的抑制作用。Liu 等^[88]通过磁控溅射在聚醚醚酮 (polyetherether ketone, PEEK) 表面成功制备了致密、均质的纳米 Ag 改性层。改良的 PEEK 植入物表现出增强的抗菌活性和细菌粘附能力, 且无细胞毒性。

因此, 含 Ag 涂层具有良好抗菌性的关键是磁控溅射过程中在聚合物、复合材料和陶瓷等基体表面形成一层与基体具有良好结合的 AgNPs 薄膜, 以便于 Ag 离子的释放从而抑制细菌在医用材料表面的生长和繁殖。

4 结果与展望

单一的 Ag 薄膜与衬底的结合力较弱, 已不能满足在实际应用场景下的使用。因此, 进一步研究发展含 Ag 的复合薄膜/涂层既是行业所需, 也是科学研究发展的必然。研究者们对于 Ag 薄膜/涂层的研究, 有助于解决实际使用环境下保持其稳定性的难点。尽管具备多种材料特性的多层膜/复合涂层具有更加优异的综合性能, 但各层之间的相互作用机制与单层薄膜相比要复杂得多。因此, 仍需对各膜层层间相互作用 (晶粒尺寸、热膨胀系数差异、晶格错配导致层间应力等) 及其调控机制进一步探索和诠释。由本文综述的磁控溅射沉积 Ag 薄膜/涂层的研究进展可以得出以下几点结论:

1) Ag 薄膜的光电性能具有明显的厚度依赖性。当厚度为其渗透阈值时, Ag 薄膜的透光率和电导率达到最优的组合。衬底同样影响复合涂层的光电性能, 选用不同衬底或采用新技术对原衬底结构进行优化同样也是提升复合膜层光电性能的有效手段。

2) 优化薄膜结构可提高含 Ag 复合涂层的致密性以及与基底的结合力进而提高其抗菌能力, 即通过调整涂层结构, 尤其是界面结构的改善可提高其综合性能。

未来, 开发各种应用类具有成本效益的玻璃光学涂层, 包括用于热调节和热调节的光谱选择性涂层和反射镜等, 是实现建筑材料节能的新方向。同时, 多层复合薄膜/涂层体系的开发也使下一代创新光学元件、抗菌器械的诞生成为可能。在现有多层薄膜/涂层结构的基础上, 通过与等离子体预处理改性、金属层优化等技术相结合, 能够进一步提高 Ag 薄膜/涂层的综合性能, 降低其制造成本, 必将推动其在建筑节能、太阳能电池、生物医学等高新领域的技术发展。

参考文献 References

- [1] He Jinjiang(何金江), Dong Tingyi(董亭义), Luo Junfeng(罗俊峰) et al. *Precious Metals*(贵金属)[J], 2013, 34(S1): 79
- [2] Savale P A. *Arch Appl Sci Res*[J], 2016, 8(5): 1
- [3] Kaufman H R, Cuomo J J, Harper J M E. *Journal of Vacuum Science and Technology*[J], 1982, 21(3): 725
- [4] Rosnagel S M. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2003, 21(5): 74
- [5] Schiller S, Goedicke K, Reschke J et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 1993, 61(1-3): 331

- [6] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 122(2-3): 290
- [7] Rossnagel S M, Hopwood J. *Applied Physics Letters*[J], 1993, 63(24): 3285
- [8] Ekmekcioglu M, Erdogan N, Astarlioglu A T *et al. Vacuum*[J], 2021, 187: 110 100
- [9] Sun X L, Hong R J, Hou H H *et al. Thin Solid Films*[J], 2007, 515(17): 6962
- [10] Schubert S, Meiss J, Müller-Meskamp L *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3: 438
- [11] Schubert S, Hermenau M, Meiss J *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22: 4993
- [12] Kim S K, Ee H S, Choi W *et al. Applied Physics Letters*[J], 2011, 98(1): 011 109
- [13] Thompson C V, Carel R. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1996, 44(5): 657
- [14] Frost H J, Thompson C V, Walton D T. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1990, 38(8): 1455
- [15] Longworth H P, Thompson C V. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(7): 3929
- [16] Frost H J, Thompson C V, Walton D T. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1992, 40(4): 779
- [17] Miao D G, Jiang S X, Shang S M *et al. Vacuum*[J], 2014, 106: 1
- [18] Miao D G, Jiang S X, Zhao H M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 616: 26
- [19] James R A, Stapleton A J, Hughes A *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(7): 1 800 106
- [20] Fryauf D M, Leon J J D, Phillips A C *et al. Journal of Astronomical Telescopes, Instruments, and Systems*[J], 2017, 3(3): 034 001
- [21] Chiu P K, Lee C T, Chiang D *et al. Nanoscale Research Letters*[J], 2014, 9(1): 1
- [22] Cuce E, Cuce P M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2016, 54: 1345
- [23] Bennett J M, Ashley E J. *Applied Optics*[J], 1965, 4(2): 221
- [24] Tu C J, Gao J H, Hui S *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 331: 285
- [25] Gao J, Tu C, Liang L *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(14): 11 550
- [26] Antonaia A, Addonizio M L, Esposito S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 255: 96
- [27] Wang L, Shen Z X, Du G Q *et al. Thin Solid Films*[J], 2016, 616: 122
- [28] Bulir J, Novotny M, Lynnykova A *et al. Journal of Nanophotonics*[J], 2011, 5(1): 051 511
- [29] Klöppel A, Meyer B, Trube J. *Thin Solid Films*[J], 2001, 392(2): 311
- [30] Arbab M. *Thin Solid Films*[J], 2001, 381(1): 15
- [31] Kato K, Omoto H, Takamatsu A. *Thin Solid Films*[J], 2012, 520(12): 4139
- [32] Xu K, Hao L, Du M *et al. Vacuum*[J], 2020, 174: 109 200
- [33] Cinali M B, Coşkun Ö D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 853: 157 073
- [34] Oje A I, Ogwu A A, Mirzaeian M *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 488: 142
- [35] Ding G, Clavero C, Schweigert D *et al. AIP Advances*[J], 2015, 5(11): 117 234
- [36] Wegener M, Eckert D, Roosen A. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(8): 2321
- [37] Pradeepkumar M S, Sibin K P, Swain N *et al. Ceramics International*[J], 2015, 41(6): 8223
- [38] Ho S M. *Asian Journal of Chemistry*[J], 2016, 28(3): 469
- [39] Bao S Y, Deng X, Mao F *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(2): 2268
- [40] Shakiba M, Kosarian A, Farshidi E. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28(1): 787
- [41] Zhang X, Zhong Y L, Yan Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 215(14): 1 800 014
- [42] Zhang X, Zhong Y L, Yan Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 358: 604
- [43] Wang Wei(王 薇). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Jinan: Shandong University, 2014
- [44] Song M, Kim H J, Kim C S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(1): 65
- [45] Hajj A E, Lucas B, Barbot A *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2013, 13(7): 5227
- [46] Wang Zhizhe(王之哲). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Xi'an: Xidian University, 2015
- [47] Li Linghua(黎凌华). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2013
- [48] Gao Yupeng(高宇鹏). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017
- [49] Cao W R, Xue J G. *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(7): 2123
- [50] Chen Y, Shen L, Yu W J *et al. Organic Electronics*[J], 2014, 15(7): 1545
- [51] Guillán C, Herrero J. *Thin Solid Films*[J], 2011, 520(1): 1
- [52] Wei W, Hong R, Wang J *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(10): 1107
- [53] Hafezian S, Beaini R, Martinu L *et al. Applied Surface Science*[J], 2019, 484: 335
- [54] Shin Y, Kim J. *Journal of the Korean Physical Society*[J], 2019, 74: 871
- [55] Ferhati H, Djeflal F, Benhaya A. *Superlattices and*

- Microstructures*[J], 2019, 129: 176
- [56] Guillón C, Herrero J. *Optics Communications*[J], 2009, 282(4): 574
- [57] Wang H L, Tang C M, Shi Q *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(6): 7666
- [58] Sibin K P, Srinivas G, Shashikala H D *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2017, 172: 277
- [59] Djeflal F, Ferhati H, Benhaya A, *et al. Superlattices and Microstructures*[J], 2019, 130: 361
- [60] Wang Z X, Wang S B, Wang J R *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(22): 31 442
- [61] Kao P C, Hsu C J, Chen Z H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 906: 164 387
- [62] Cho S H, Pandey R, Wie C H, *et al. Physica Status Solidi (a)*[J], 2014, 211(8): 1860
- [63] Lee S M, Koo H W, Kim T W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 343: 115
- [64] Park Y S, Kim H K, Kim S W. *Journal of The Electrochemical Society*[J], 2010, 157(8): J301
- [65] Yuan Z S, Wu C C, Tzou W C *et al. Vacuum*[J], 2019, 165: 305
- [66] Barman B, Swami S K, Dutta V. *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2021, 129: 105 801
- [67] Raza M R, Ahmad F, Muhamad N *et al. Powder Technology*[J], 2016, 289(1-2): 135
- [68] Han A, Tsoi J, Rodrigues F P *et al. International Journal of Adhesion & Adhesives*[J], 2016, 69: 58
- [69] Eslami N, Mahmoodian R, Hamdi M *et al. JOM*[J], 2017, 69: 691
- [70] Wang Yingjie(王应杰), Wang Lijun(王丽君), Ning Pan(宁攀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1): 6
- [71] Shevtsov M A, Yudincheva N M, Blinova M I *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*[J], 2019, 107(1): 169
- [72] Ivanova A A, Surmenev R A, Surmeneva M A *et al. Applied Surface Science*[J], 2015, 329(28): 212
- [73] Yu J G, Sun X H, Gong H H *et al. Surface and Coatings Technology* [J], 2017, 312: 128
- [74] Zaporozhtchenko V, Podschun R, Schürmann U *et al. Nanotechnology*[J], 2006, 17(19): 4904
- [75] Bouala G N, Etiemble A, Loughian C D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 343: 108
- [76] Park J, Kim D J, Kim Y K *et al. Thin Solid Films*[J], 2003, 435(1-2): 102
- [77] Chang Y Y, Huang H L, Chen H J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 259: 193
- [78] Alias R, Mahmoodian R, Abd S M H. *International Journal of Adhesion and Adhesives*[J], 2019, 92: 89
- [79] Alias R, Mahmoodian R, Genasan K *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2020, 107: 110 304
- [80] Echavarría A M, Calderón J A, Bejarano G G. *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 345: 1
- [81] Guo Aihong(郭爱红), Cui Wenfang(崔文芳), Liu Xianghong(刘向宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(3): 4
- [82] Watté J, Van Zele M, De Buysser K *et al. Coatings*[J], 2018, 8(4): 131
- [83] Reidy B, Haase A, Luch A *et al. Materials*[J], 2013, 6(6): 2295
- [84] Grumezescu A M, Marin M M, Lemnar M *et al. Current Topics in Medicinal Chemistry*[J], 2015, 15(16): 1596
- [85] Vladkova T, Angelov O, Stoyanova D *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 384: 125 322
- [86] Kim S, Park C, Cheon K H *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 451: 232
- [87] Lenis J A, Toro L J, Bolívar F J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 367: 203
- [88] Liu X J, Gan K, Liu H *et al. Dental Materials*[J], 2017, 33(9): 348

Research Progress of Silver Films/Coatings Deposited by Magnetron Sputtering

Ning Zheda, Wang Yiqing, Chen Tiantian, Tan Zhilong, Wen Ming

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Silver films/coatings are new materials with great potential in the field of high and new technology, and have been extensively used in modern industry in recent years. The silver thin films/coatings prepared by magnetron sputtering have excellent adhesion with substrate. The microstructure and properties adjustment of silver thin films/coatings can be achieved by selecting appropriate deposition parameters. In this paper, the main preparation methods of silver thin films/coatings deposited by magnetron sputtering were summarized. The research progress of silver thin films/coatings in its main application fields was reviewed, and the future development of silver thin films was prospected.

Key words: magnetron sputtering; silver film/coating; microstructure; application

Corresponding author: Wen Ming, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, E-mail: wen@ipm.com.cn