

Lắng đọng lớp phủ vàng trên bề mặt màng PET bằng phương pháp phun xạ magnetron

Nguyễn Thị Thanh Lan, Phạm Hồng Tuấn, Nguyễn Thành Hợp*

Trung tâm Quang điện tử, Viện Ứng dụng Công nghệ, C6, phường Thanh Xuân Bắc, quận Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 18/6/2023; ngày chuyển phản biện 21/6/2023; ngày nhận phản biện 14/7/2023; ngày chấp nhận đăng 17/7/2023

Tóm tắt:

Phun xạ magnetron xung DC tần số 100 kHz được sử dụng để lắng đọng lớp phủ vàng trên bề mặt màng polyethylene terephthalate (PET). Tính chất quang học của lớp phủ vàng được đánh giá dựa trên các phép đo phản xạ và truyền qua trên máy quang phổ Jasco V-770/SLM-907. Phân tích quang phổ cho biết thông tin về màu sắc, tạp chất, chất lượng bề mặt và độ dày của lớp phủ. Thí nghiệm phun xạ từ bia tròn, lớp kim loại vàng có màu sắc tương đối đồng đều trong vùng đối diện bia, độ dày >60 nm, điện trở <6 Ω . Tính chất độ dày của lớp phủ vàng giảm dần về phía xa trung tâm có ảnh hưởng đến các tính chất vật lý khác, do vậy cần được quan tâm và sử dụng để tính toán khi phủ màng trên diện tích lớn. Lớp phủ vàng chế tạo vượt qua các phép thử về độ bám dính, độ bền ma sát và độ bền với tác nhân làm sạch, phù hợp cho các ứng dụng trong công nghiệp và đời sống như trang trí hoặc chế tạo điện cực cho cảm biến sinh học và linh kiện điện tử.

Từ khóa: lớp phủ vàng, màng composite kim loại - polymer, màng PET, màu sắc màng mỏng vàng, phun xạ magnetron xung DC.

Chỉ số phân loại: 2.5

1. Mở đầu

Màng PET là một trong những polymer được dùng phổ biến để làm nền cho lớp phủ kim loại. Tùy vào công thức sản xuất, màng có thể ở dạng vô định hình hoặc bán tinh thể [1], giữ được các đặc tính cơ học tốt ở nhiệt độ lên tới 175°C với độ co ngót nhiệt thấp [2]. Màng PET quang học có độ bóng và độ trong suốt cao, bề mặt có thể đã được xử lý bằng một số phương pháp như plasma, tĩnh điện corona hoặc phủ primer, nhằm giảm khuyết tật bề mặt và điều khiển độ bám dính với các lớp phủ chức năng khác, sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp màn hình, pin mặt trời hữu cơ [3].

Vàng là kim loại quý với màu sắc đẹp, điện trở nhỏ, dẫn nhiệt tốt và tính trơ hóa học cao. Sự kết hợp giữa kim loại vàng với màng polymer dẫn tới nhiều ứng dụng trong đời sống, điển hình là lĩnh vực điện tử như chế tạo màng chắn nhiễu điện từ, điện cực cho các kit xét nghiệm nhanh tại chỗ, cảm biến sinh học, cảm biến âm thanh [4-6], hay lĩnh vực trang trí (chế tác tranh mỹ nghệ).

Về công nghệ chế tạo, phủ kim loại trên màng polymer có những đặc trưng riêng so với các loại đế khác do tính chất hai vật liệu không tương đồng [7]. Độ bền của lớp phủ kim loại trên đế polymer phụ thuộc vào quá trình tiền xử lý bề mặt và kỹ thuật lắng đọng. Vì tạo được màng chất lượng tốt, phun xạ magnetron là lựa chọn chính trong nhiều nghiên cứu và sản xuất thương mại. Phương pháp này ít gây ảnh hưởng nhiệt lên đế hơn so với phương pháp bốc bay. Đồng thời nhờ có năng lượng từ plasma, độ bám dính, độ bền của lớp phủ tốt hơn và có thể phủ trên diện tích rộng [8, 9]. Các polymer chịu nhiệt kém,

ở nhiệt độ cao màng polymer sẽ tiết oligomer và biến dạng [10], do đó cần duy trì nhiệt độ thấp trong quá trình lắng đọng thông qua làm mát đế hoặc kiểm soát thông số công nghệ (áp suất, công suất, khoảng cách gá, tốc độ và thời gian lắng đọng). Nghiên cứu này tập trung vào việc tìm bộ thông số thích hợp để lắng đọng lớp phủ vàng có độ bền bám tốt, màu sắc đồng đều, hướng đến ứng dụng trong công nghiệp và đời sống.

2. Thực nghiệm

Bia vàng có kích thước $\varnothing 100 \times 0,1$ mm, độ tinh khiết 99,99%; do chiều dày mỏng và cơ tính yếu nên được dán trên tấm nền trợ lực bằng đồng đỏ kích thước $\varnothing 100 \times 9$ mm bằng lớp keo carbon có tính dẫn nhiệt, dẫn điện tốt (hình 1). Trong quá trình phun xạ, bia được giải nhiệt thông qua việc cho nước làm mát tiếp xúc trực tiếp với mặt sau của tấm nền này. Cấp điện cho đầu phun xạ magnetron bằng nguồn điện xung DC Pinnacle[®] Plus (Mỹ). Tần số xung 100 kHz cho phép dễ dàng khởi phát quá trình phun xạ và hạn chế hiện tượng hồ quang. Đế là màng PET Lumirror T60, kích thước 150×150 mm đặt cách bia một khoảng 100÷150 mm, được làm sạch bằng dung môi diethyl ether và tránh tiếp xúc với các nguồn gây bụi. Chiều dày màng và tốc độ lắng đọng được kiểm soát bởi bộ cộng hưởng dao động thạch anh XTC/2 (Inficon, Inc, Mỹ). Quá trình phủ kim loại trên bề mặt polymer diễn ra trong điều kiện không gia nhiệt. Mặt khác, do tính nhạy nhiệt, cần duy trì nhiệt độ lắng đọng thấp để tránh biến dạng. Tác nhân làm tăng nhiệt độ để bao gồm nhiệt bức xạ từ đầu phun xạ và nhiệt chuyển đổi trạng thái của các phân tử lắng đọng. Kiểm soát nhiệt độ bởi cặp nhiệt điện loại K, được đặt cạnh đế, xác định nhiệt độ trước và ngay sau quá trình phủ.

*Tác giả liên hệ: Email: thanhhop83@gmail.com

Deposition of gold on a PET film by pulsed DC magnetron sputtering

Thi Thanh Lan Nguyen, Hong Tuan Pham,
Thanh Hop Nguyen*

Center for Optoelectronics, National Center for Technological Progress,
C6, Thanh Xuan Bac Ward, Thanh Xuan District, Hanoi, Vietnam

Received 18 June 2023; revised 14 July 2023; accepted 17 July 2023

Abstract:

Pulsed DC magnetron sputtering was employed to deposit gold onto polyethylene terephthalate (PET) film. The optical properties of the gold coating were evaluated through reflectance and transmittance measurements using a Jasco V-770/SLM-907 spectrophotometer. Spectral analysis provides information about the colour, impurities, surface quality, and coating thickness. In sputtering experiments with a circular target, the gold coating exhibits a relatively uniform colour in the area opposite the target, with a thickness (d_f) greater than 60 nm and a resistance lower than 6 Ω . The coating thickness gradually decreases away from the center, therefore affecting other physical properties, so it should be considered and used for calculations when coating on a large substrate. The fabricated gold coating passes tests for adhesion, friction resistance and resistance to cleaning agents, making it suitable for industrial and daily applications such as decoration or making electrodes for biosensors and electronic components.

Keywords: colour of gold thin film, gold coating, metal-polymer composite membrane, PET film, pulsed DC magnetron sputtering.

Classification number: 2.5



Hình 1. Dán bia vàng để lắp đặt trên đầu phun xạ magnetron.

Trước khi sử dụng bia vàng, phun xạ crôm và đồng được thực hiện nhằm xác định các thông số hoạt động của đầu phun xạ bao gồm điện áp, dòng điện, áp suất khí trơ, sao cho lớp phủ kim loại lắng đọng trên màng polymer đạt độ bám dính tốt, giữ được màu sắc vốn có của kim loại, tốc độ lắng đọng nhanh, màng polymer ít chịu ảnh hưởng nhiệt từ vật liệu lắng đọng và nguồn phun xạ. Kết quả cho thấy plasma được kích hoạt ở áp suất khoảng 1 Pa, điện áp 400 V. Sau khi kích hoạt, giảm lưu lượng khí và điện áp về giá trị phù hợp. Phun xạ hoạt động ổn định với tốc độ lắng đọng hiệu quả ở áp suất

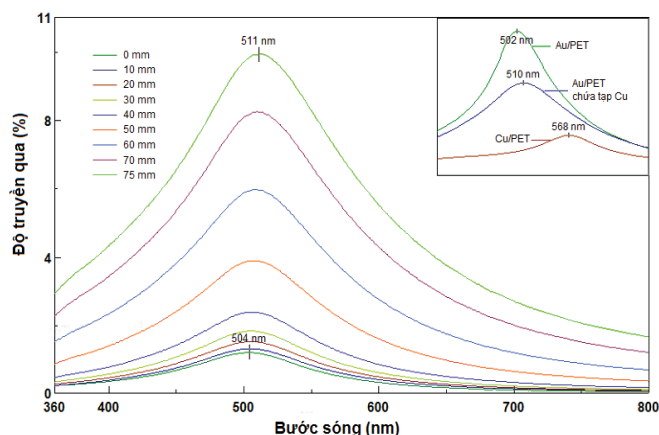
0,3÷0,5 Pa, điện áp 300÷400 V. Tốc độ lắng đọng giảm mạnh khi khoảng cách bia - đế tăng lên. Trong khoảng thời gian lắng đọng, nhiệt độ đế polymer duy trì dưới ngưỡng 100°C và màng không bị biến dạng bởi nhiệt.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân bố độ dày của lớp phủ vàng

Đối với lớp phủ xuyên sáng, độ truyền qua phụ thuộc vào chiều dày. Phổ truyền qua và phản xạ chứa thông tin về chiều dày, do đó phân tích trắc quang là một trong những phương pháp hữu ích để xác định chiều dày thực của màng mỏng quang học, bao gồm cả màng giao thoa và màng hấp thụ.

Lớp phủ vàng được lắng đọng ở khoảng cách bia đến đế là 120 mm, công suất phun xạ 0,17 kW, thời gian lắng đọng 95 giây. Hình 2 là phổ truyền qua của hệ màng Au/PET đo tại các vị trí khác nhau. Phép đo được thực hiện trên máy quang phổ Jasco V-770.

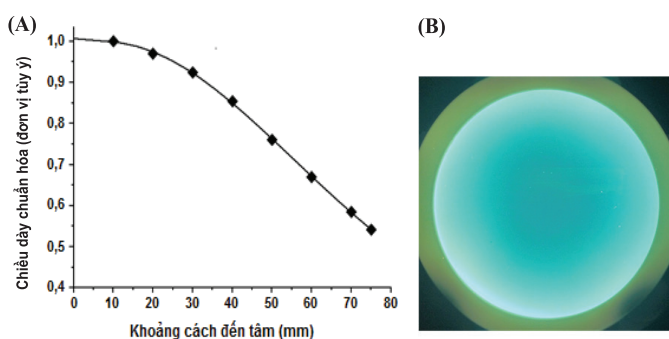


Hình 2. Phổ truyền qua của lớp phủ vàng tại các vị trí cách trục đối xứng của bia từ 0-75 mm, hình thu nhỏ là đỉnh truyền qua của các lớp phủ vàng và đồng có chiều dày gần bằng nhau.

Từ phổ truyền qua, căn cứ vào độ truyền qua ở bước sóng 800 nm, ước tính chiều dày lớp phủ bằng phần mềm thiết kế màng mỏng quang học. Độ truyền qua tăng và đỉnh truyền qua dịch chuyển đỏ khi chiều dày giảm. Kết quả ở bảng 1 và hình 3A thể hiện sự thay đổi chiều dày theo các vị trí lắng đọng khác nhau tính từ trục tâm của bia (ký hiệu x), chiều dày màng phân bố theo hàm Gauss.

Bảng 1. Chiều dày của lớp phủ vàng d_f tại những vị trí cách tâm một khoảng x và giá trị chuẩn hóa.

x (mm)	d_f (nm)	Chuẩn hóa
10	85,5	1
20	82,5	0,97
30	79	0,92
40	73	0,85
50	65	0,76
60	57	0,67
70	50	0,59
75	46	0,54



Hình 3. Phân bố độ dày của lớp phủ vàng với khoảng cách bia đến 120 mm (A) và màu truyền qua của mẫu Au/PET chiếu sáng dưới đèn LED khuếch tán (B).

Hình 3B cho thấy tính chất xuyên sáng của hệ màng Au/PET. Độ dày của lớp phủ vàng ở vị trí trung tâm là lớn nhất, giảm dần về phía xa trung tâm, tương ứng với chiều gia tăng của mức độ xuyên sáng. Với khoảng cách bia đến 120 mm, chế độ tĩnh, đường kính của vùng cho màu sắc tương đối đồng đều xấp xỉ 120 mm. Trong vùng này, độ dày trung bình của lớp phủ được tính như sau:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^6 d_i \cdot S_i}{S_t} = 71 \text{ nm}$$

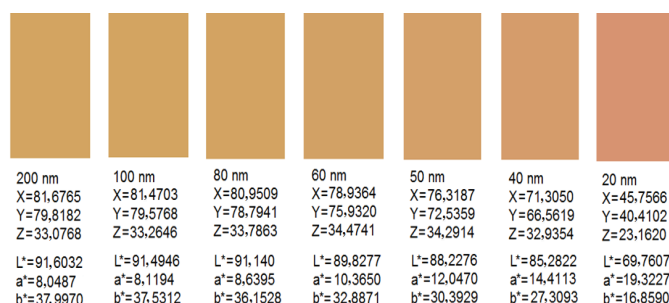
trong đó S_i là diện tích tương ứng với độ dày d_i , S_t là diện tích tổng cộng. Chênh lệch độ dày so với giá trị trung bình nằm trong khoảng 20%.

Chênh lệch độ dày so với giá trị trung bình nằm trong khoảng 20%.

3.2. Đánh giá màu sắc của lớp phủ vàng

Lớp phủ vàng không xuyên sáng khi độ truyền qua $T \approx 0$ ở tất cả các bước sóng trong vùng nhìn thấy, tương đương với chiều dày đạt khoảng 200 nm. Dưới 100 nm, sự xuyên sáng có thể quan sát dễ dàng dưới ánh đèn, truyền qua là màu xanh lam (màu bù của màu phản xạ). Khi đủ dày, lớp phủ có màu vàng kim rực rỡ tương tự như vật liệu khối.

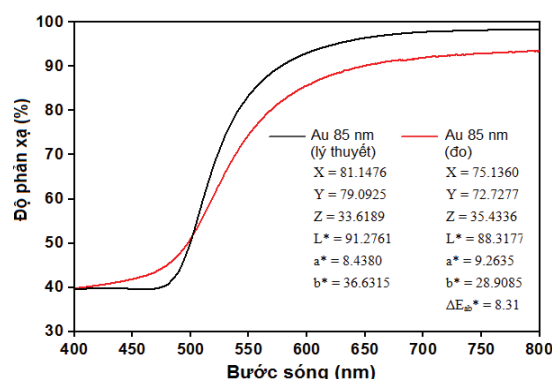
Màu sắc và các giá trị 3 kích thích (X, Y, Z) thay đổi nhanh chóng khi chiều dày của lớp phủ <60 nm cùng với mức độ xuyên sáng tăng nhanh. Mặt khác, các thông số quang học của lớp phủ cũng thay đổi đáng kể ở chiều dày nhỏ [11, 12] phụ thuộc vào phương pháp và thông số phủ, cùng với những hiệu ứng quang học khác ở kích thước nano.



Hình 4. Màu sắc của lớp phủ vàng thay đổi theo chiều dày trên lý thuyết.

Hình 4 mô tả màu phản xạ của lớp phủ thay đổi theo chiều dày, tính toán trên phần mềm thiết kế quang học với thông số đầu vào tham khảo từ nghiên cứu của K.M. McPeak và cs (2015) [13] (nguồn sáng tiêu chuẩn ISO 9845-1, không phân cực, góc tới 10° , quan sát theo tiêu chuẩn CIE 1964). Chiều dày giảm đồng nghĩa với độ sáng L^* giảm, màu sắc thay đổi từ vàng cam nhạt sang tông màu tối hơn. Trong hệ tọa độ màu $L^*a^*b^*$, khi chiều dày lớp phủ giảm, biến độ sáng L^* giảm, các biến sắc độ a^* tăng và b^* giảm, tương ứng màu sắc thay đổi dần từ vàng cam nhạt sang tông màu đỏ và tối hơn.

Màu sắc của lớp phủ vàng được đánh giá dựa trên phổ phản xạ đo trên máy quang phổ Jasco V-770/SLM-907. Phổ phản xạ của bề mặt silic tham khảo theo M.A. Green (2008) [14]. Kim loại vàng hấp thụ ở bước sóng ngắn dưới 500 nm, do hai chuyển mức liên vùng của điện tử ở 330 và 470 nm. Do vùng xanh lam - tím bị cắt và phản xạ mạnh ở vùng còn lại của quang phổ khả kiến nên vật liệu có màu vàng ánh kim. Các tham số màu của lớp phủ theo tính toán thể hiện ở hình 5.



Hình 5. Phổ phản xạ của mẫu màng PET phủ 85 nm vàng theo tính toán và mẫu chế tạo.

Nguyên nhân chênh lệch màu sắc của mẫu chế tạo có thể do lẫn tạp chất kim loại đồng làm tấm nền (đỉnh truyền qua dịch chuyển từ 502 đến 511 nm (hình 2), độ bóng bề mặt PET thấp hơn cũng ảnh hưởng đến kết quả đo phản xạ.

3.3. Tính dẫn điện

Điện trở được đo trên mẫu kích thước $10 \times 10 \text{ mm}^2$ với hai đầu dò, giá trị thu được thay đổi từ 4,0 đến 5,8 Ω trên vùng diện tích 120 mm, điện trở tăng theo chiều giảm của độ dày từ trong ra ngoài. Ở độ dày này chưa có sự thay đổi đáng kể của điện trở suất do giới hạn kích thước.

3.4. Kiểm tra độ bền của lớp phủ

Các phép thử được thực hiện bao gồm kiểm tra độ bám dính, kiểm tra độ bền ma sát và độ bền với tác nhân làm sạch, chi tiết thể hiện ở bảng 2 và hình 6.

Bảng 2. Đánh giá độ bền của lớp phủ dưới tác động cơ học, nhiệt độ và hóa chất.

Kiểm tra độ bền		Kết quả	
Kiểm tra độ bám dính	Thử bám dính với băng dính Scotch 600, giặt theo phương 120÷180°	Thực hiện ở nhiệt độ phòng	Lớp phủ không bị bong, xuất hiện các lỗ kim nhỏ cỡ μm
		Sau khi sấy ở 150°C trong 30 phút	Màng PET trở nên mềm ở T>105°C, tính bám dính không thay đổi
Kiểm tra độ bền ma sát	Thử mài mòn bằng thiết bị mài với đầu tỷ bằng vải cotton, áp lực tỷ 4,5 N/cm ² , di chuyển 25 chu kỳ	Thực hiện ở nhiệt độ phòng	Lớp phủ vàng không bị loại bỏ, lỗ kim nhỏ, xước tơ do độ cứng nền thấp
		Sau khi sấy ở 150°C trong 30 phút	
Kiểm tra độ bền với tác nhân làm sạch	Lau bề mặt bằng cồn và ete, kiểm tra lỗ kim dưới ánh đèn khuếch tán	Thực hiện ở nhiệt độ phòng	Lớp phủ vàng không bị loại bỏ, lỗ kim nhỏ, xước tơ do độ cứng nền thấp
		Sau khi sấy ở 150°C trong 30 phút	



Hình 6. Mẫu màng PET phủ vàng và dụng cụ quan sát trong đánh giá độ bền.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tìm được bộ thông số phù hợp để phủ kim loại vàng trên nền polymer PET bằng phương pháp phun xạ magnetron xung DC: khoảng cách bia đến đế 100÷150 mm, điện áp phun xạ 300-400 V, áp suất 0,3÷0,5 Pa, tốc độ lắng đọng 6,5÷9 Å/s, chiều dày lớp phủ vàng >60 nm trong vùng diện tích tương đương kích thước bia. Phân bố độ dày lớp phủ vàng được xác định đối với trường hợp lắng đọng từ bia tròn, để đứng yên là phân bố Gauss. Lớp kim loại vàng có màu sắc tương đối đồng đều trong vùng Φ120 mm, độ bền và độ bám dính tốt, điện trở nhỏ. Kết quả nghiên cứu có khả năng ứng dụng để phủ vàng trên các chi tiết có kích thước nhỏ dùng cho trang trí, hoặc chế tạo điện cực cho cảm biến sinh học và linh kiện điện tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.Z. Balbãg, S. Pat (2011), “Electrically conductive and optically transparent polyethylene terephthalate films coated with gold and silver by thermionic vacuum arc”, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, **27**(3), pp.1-14, DOI: 10.1177/8756087911406702.
- [2] J.P. Jog (1995), “Crystallization of polyethyleneterephthalate”, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, **35**(3), pp.531-553, DOI: 10.1080/15321799508014598.
- [3] W.A. MacDonald (2007), “Latest advances in substrates for flexible electronics”, *Journal of The SID*, **15**(12), pp.1075-1083, DOI: 10.1002/9783527679973.ch10.
- [4] Y. Wang, X. Wang, W. Lu, et al. (2019), “A thin film polyethylene terephthalate (PET) electrochemical sensor for detection of glucose in sweat”, *Talanta*, **198**(1), pp.86-92, DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.104.
- [5] C. Lang, J. Fang, H. Shao, et al. (2016), “High-sensitivity acoustic sensors from nanofibre webs”, *Nature Communications*, **7**, pp.1-7, DOI: 10.1038/ncomms11108.
- [6] S. Wang, A. Lifson, F. Inci, et al. (2016), “Flexible substrate-based devices for point-of-care diagnostics”, *Trends in Biotechnology*, **34**(11), pp.909-921, DOI: 10.1016/j.tibtech.2016.05.009.
- [7] V. Svorcik, J. Svorcikova, M. Spirkova, et al. (2006), “Characterization of evaporated and sputtered thin au layers on poly(ethylene terephthalate)”, *Journal of Applied Polymer Science*, **99**(4), pp.1698-1704, DOI: 10.1002/app.22666.
- [8] C.Z. Jiang, J.Q. Zhu, J.C. Han, et al. (2013), “Uniform film in large areas deposited by magnetron sputtering with a small target”, *Surface & Coatings Technology*, **229**, pp.222-225, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.03.075.
- [9] T. Segawa, Y. Ikari, N. Ooba, et al. (2016), “New roll-to-roll sputtering system for wide film and application examples”, *Kobelco Technology Review*, **34**, pp.44-51.
- [10] C.A. Bishop (2011), *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils* Elsevier, 530pp.
- [11] D.I. Yakubovsky, A.V. Arsenin, Y.V. Stebunov, et al. (2017), “Optical constants and structural properties of thin gold films”, *Opt. Express*, **25**(21), pp.25574-25587, DOI: 10.1364/OE.25.025574.
- [12] G. Rosenblatt, B. Simkhovich, G. Bartal, et al. (2020), “Nonmodal plasmonics: Controlling the forced optical response of nanostructures”, *Phys. Rev. X*, **10**(1), DOI: 10.1103/PhysRevX.10.011071.
- [13] K.M. McPeak, S.V. Jayanti, S.J.P. Kress, et al. (2015), “Plasmonic films can easily be better: Rules and recipes”, *ACS Photonics*, **2**(3), pp.326-333, DOI: 10.1021/ph5004237.
- [14] M.A. Green (2008), “Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients”, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, **92**(11), pp.1305-1310, DOI: 10.1016/j.solmat.2008.06.009.