

SiO₂ 缓冲层对柔性 ITO 薄膜特性的影响

喻志农, 相龙锋, 李玉琼, 薛 唯

(北京理工大学, 北京 100081)

摘 要: 利用离子辅助蒸发技术在 PET 塑料衬底上制备柔性 ITO 薄膜, 重点分析了柔性 ITO 薄膜在增加 SiO₂ 缓冲层前后的性能变化。采用 X 射线衍射、紫外-可见分光光度计、四探针电阻测量仪、NT100 光学轮廓仪等测试手段对薄膜样品进行表征。实验结果表明: 增加缓冲层后, 柔性 ITO 薄膜的 X 射线衍射特征峰的强度增加; 薄膜电阻率减小为 $1.21 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; 可见光峰值透过率为 85% 左右; 表面相对光滑; 薄膜电阻在一定的弯曲状态保持一定的稳定性。

关键字: 离子辅助蒸发技术; ITO 薄膜; 二氧化硅缓冲层

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0443-04

氧化铟锡 (Indium Tin Oxide, ITO) 具有一系列优良性能, 如高可见光透光率、低电阻率、对衬底良好的附着性, 以及高硬度、耐磨性、耐化学腐蚀特性等, 在民用及军事方面有着广泛的应用需求。在柔性衬底上制备的透明导电膜具有许多独特的优点, 如质量轻、可折叠、不易破碎、易于大面积生产、便于运输等。这种薄膜可广泛应用于制造柔性发光器件、塑料液晶显示器和柔性衬底非晶硅太阳能电池, 还可作为透明隔热保温材料用于塑料大棚、汽车玻璃和民用建筑玻璃贴膜^[1]。

柔性光电子器件大都采用聚合物材料作为衬底, 但是有机柔性衬底有两个缺点: 一是对氧气、水蒸气的阻隔性能差; 二是不耐高温, 使用温度低, 只能在低温下制备薄膜。有机柔性材料差的水氧阻隔性和低的使用温度不利于有机柔性衬底表面上薄膜原子的扩散、形核、生长, 从而使制备的 FTCO 薄膜的电阻率大、可见光透过率低以及和衬底的结合力差^[2]。为了改善柔性透明导电薄膜的性能, 需要对柔性衬底表面进行处理。柔性衬底表面蒸镀无机缓冲层是目前常用的柔性衬底表面处理方法。通过在柔性衬底上沉积无机缓冲层, 使柔性衬底对水氧阻隔性提高, 改善衬底和薄膜之间的匹配性, 从而有利于薄膜的生长, 降低导电薄膜的电阻。通常沉积的无机缓冲层有 SiO₂、ZnO、Al₂O₃ 等。Carvalho 等人在涂有 ZnO 薄膜的 PET 衬底上沉积了 ITO 薄膜, 其电阻率在 ZnO 薄膜厚度为 125 nm 时降到最小值 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 光学透过率达到 85% 以上^[3]。Pei 等人在有 Al₂O₃ 缓冲层的 PET 基片上

和纯 PET 基片上制备 ZAO 薄膜, 结果发现在有 Al₂O₃ 缓冲层的 PET 基片上沉积的 ZAO 薄膜表面电阻率显著下降, 电阻率为 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 其光学透过率为 80%^[4]。通过对柔性衬底的处理, 使柔性衬底上沉积的透明导电薄膜的性能在不同程度上得到了改善, 但是仍然存在薄膜粘附力不够强的问题, 其原因主要是柔性衬底没有加高温。

离子束辅助蒸发技术具有低温沉积功能薄膜的功能, 特别是在室温下也能制备粘附力强的功能薄膜, 作者采用离子束辅助蒸发技术已完成了玻璃基板上 ITO 薄膜的室温制备, 并获得了较好的实验结果^[5]。由于 SiO₂ 与 PET 衬底和 ITO 薄膜的匹配性都较好^[6], 且对 ITO 薄膜的部分缺陷有一定得补偿作用, 因此实验以离子束辅助蒸发技术研究了 SiO₂ 缓冲层对柔性 ITO 薄膜特性的影响。

1 实 验

实验采用自行研制的 ZZSX—800ZA 型全自动真空镀膜机, 实验设备结构图如图 1 所示。离子源采用考夫曼 (Kaufman) 离子源。本次实验过程采用离子辅助反应蒸发法制备柔性 ITO 薄膜, 衬底选用商用 PET 塑料。首先将氩气(纯度为 99.99%)导入考夫曼离子源, 在薄膜沉积前用氩离子轰击清洗塑料表面 5 min, 然后在氩离子辅助下蒸发制备一定厚度的 SiO₂ 薄膜。SiO₂ 薄膜制备完成后, 将氩气和氧气混合气(气体纯度均为 99.99%)导入离子源, 在氧氩混合离子束辅助下蒸发铟锡合金(纯度为 99.99%, 其中锡的含量

收稿日期: 2008-02-10

基金项目: 北京市自然科学基金 (3063022); 北京理工大学优秀青年教师资助计划 (059852)

作者简介: 喻志农, 男, 1968 年生, 博士, 副教授, 北京理工大学信息科学技术学院光电工程系, 北京 100081, 电话: 010-68913259-11, E-mail: znyu@bit.edu.cn

为 10 mol%)。离子源射出的氧离子和蒸发的膜料粒子发生反应,在衬底表面形成 ITO 薄膜;在薄膜生成的同时,离子源射出的氩离子对薄膜表面进行轰击,改善薄膜的性能。实验过程中本底真空为 10^{-3} Pa,工作真空保持在 10^{-2} Pa,基底温度为室温,其它工艺参数采用玻璃基板上 ITO 薄膜的最佳制备工艺^[5];ITO 和 SiO₂ 的厚度分别为 100 nm 和 200 nm。为了比较不同衬底材料对柔性 ITO 薄膜性能的影响,选择 K9 玻璃和未镀缓冲层的 PET 衬底在相同的工艺条件下制备 ITO 薄膜。用椭圆偏振仪测量其厚度和折射率;用分光光度计测量其光谱透过率;用 X 射线衍射仪分析其结晶性;用四探针电阻测试仪测量薄膜的方块电阻,并计算出薄膜的电阻率;用 NT100 光学轮廓仪测量薄膜表面的粗糙度。

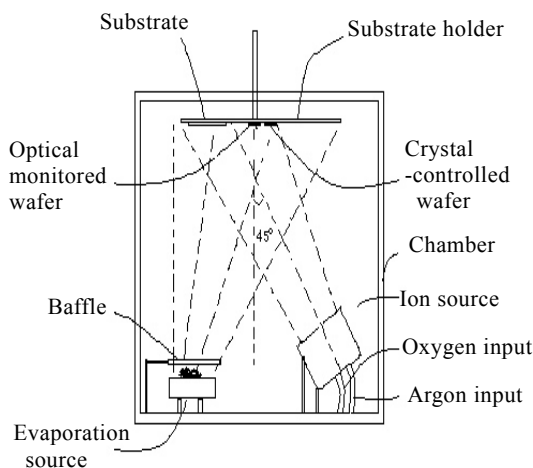


图 1 实验设备的结构示意图

Fig.1 Structure of experiment apparatus

2 结果与讨论

2.1 结晶性分析

图 2 显示了不同衬底制备的 ITO 薄膜的 XRD 图谱。玻璃衬底上的 ITO 薄膜在 $2\theta=31^\circ$ 附近具有强烈的衍射峰,对应于(222)晶面的择优取向,而柔性衬底上的 ITO 薄膜除了在 $2\theta=25.7^\circ$ 附近的衬底衍射峰外,没有其它强烈的衍射峰,只是有一些微弱的衍射峰位。为了细致分析柔性 ITO 薄膜的结晶性,直接将分析数据中的峰值做出统计,如表 1 所示。PET 和 PET+SiO₂ 衬底上的 ITO 薄膜的衍射图中均有 3 个衍射峰,其中第 2 和第 3 衍射峰是 ITO 材料的衍射峰,对比 ITO 材料的标准衍射图可知第 2 和第 3 衍射峰分别对应于(222)结晶面和(400)结晶面的结晶取向^[6]。从表中的对比分析可看出,(222)结晶面为 ITO 薄膜的最

优生长取向,加 SiO₂ 缓冲层后的 ITO 薄膜在(222)方向上的衍射峰要高于 PET 上 ITO 薄膜的衍射峰,这在一定程度上说明 SiO₂ 缓冲层有助于提高柔性 ITO 薄膜的结晶性。

除了衍射峰强度不同外,从图 2 和表 1 还可以发现柔性 ITO 薄膜的(222)结晶面的衍射峰位在 $2\theta=29.3^\circ$ 附近,偏离玻璃衬底上 ITO 薄膜的衍射峰位($2\theta=31^\circ$),即衍射峰蓝移。衍射峰强度的不同以及峰位的偏离说明衬底材料的不同强烈地影响了 ITO 薄膜的结晶状况,具体原因正在研究过程中。

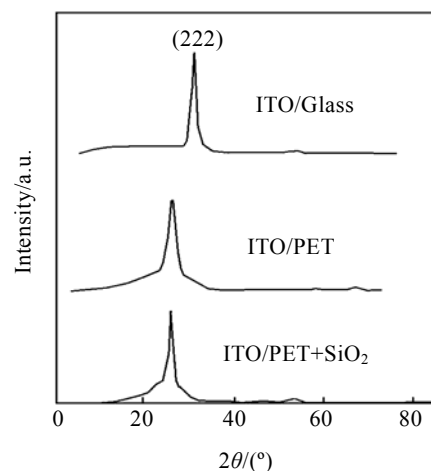


图 2 不同衬底上 ITO 薄膜的 X 射线衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of ITO thin films deposited on different substrates

表 1 柔性衬底上 ITO 薄膜的 X 射线衍射数据

Table 1 Data of diffraction peaks of ITO films deposited on flexible substrates

Substrates	Peak numbers	$2\theta/^\circ$	d/nm	Peak intensity	Preferred orientation
PET	1	25.760	0.345 56	201 207	—
	2	29.324	0.304 32	2 190	222
	3	35.957	0.249 56	323	400
PET+SiO ₂	1	25.740	0.345 84	211 678	—
	2	29.300	0.304 56	3 408	222
	3	35.881	0.250 07	308	400

2.2 光电特性分析

柔性 ITO 薄膜的光电特性在实际应用中尤为重要,图 3 显示了不同衬底上 ITO 薄膜的透过率。玻璃衬底上的 ITO 薄膜的透过率平均在 90%左右,柔性衬底上 ITO 薄膜的透过率平均在 85%左右。对于柔性衬底,加缓冲层前后薄膜的平均透过率没有太大的变化,只是出现了一些透射峰值,这是由于 SiO₂ 的折射率和 ITO 的折射率不同,发生光学干涉引起的。从图 3 可

以看出适当地变化 SiO₂ 薄膜的厚度, 可以使柔性 ITO 薄膜在某一波段达到增透的效果。

表 2 显示了不同衬底上制备的 ITO 薄膜的电阻率的测试结果。玻璃上 ITO 薄膜的电阻率为 $1.10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 不加缓冲层时柔性 ITO 薄膜的电阻率为 $3.40 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 加缓冲层时柔性 ITO 薄膜的电阻率为 $1.21 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。测试结果说明在 PET 表面增加 SiO₂ 缓冲层有助于降低柔性 ITO 薄膜的电阻率, ITO/PET+SiO₂ 的电阻率接近 ITO/Glass 的电阻率。

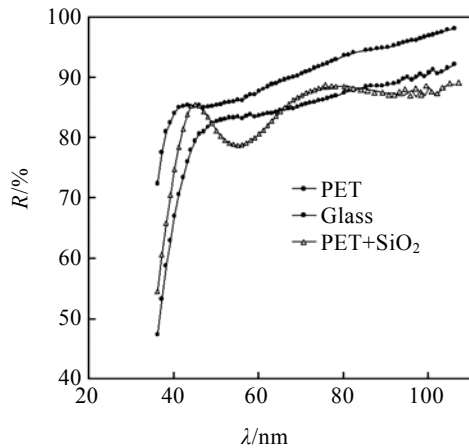


图 3 不同衬底上 ITO 薄膜的透过率

Fig.3 Optical transmittance of ITO films on different substrates

表 2 不同衬底上 ITO 薄膜的电阻率

Table 2 Resistivity of ITO films deposited on different substrates

Substrates	Resistivity/ $\Omega \cdot \text{cm}$
ITO/PET	3.40×10^{-3}
ITO/PET+SiO ₂	1.21×10^{-3}
ITO/Glass	1.10×10^{-3}

ITO 薄膜的导电率主要决定于薄膜的结晶性、载流子浓度及载流子迁移率。相对于 ITO/PET 薄膜, ITO/PET+SiO₂ 薄膜的结晶性好和表面粗糙度低, 这使得薄膜内部载流子散射几率降低, 薄膜内载流子的迁移率增加, 从而使得 ITO/PET+SiO₂ 薄膜的电阻率降低。尽管 ITO/PET+SiO₂ 薄膜的结晶性不及 ITO/Glass 薄膜的结晶性(见图 2 和表 1), 但两者的电阻率相当, 说明 ITO/PET+SiO₂ 薄膜中载流子浓度可能起到了电阻率改善的主要作用。

2.3 表面粗糙度分析

增加 SiO₂ 缓冲层有利于改善柔性 ITO 薄膜的表面形貌。图 4 显示了加 SiO₂ 缓冲层时的柔性 ITO 薄膜表面形貌。图片显示加缓冲层后 ITO 薄膜的表面光洁度要强于未加缓冲层的 ITO 薄膜。由轮廓仪得到的表面

粗糙度数据为: 不加 SiO₂ 缓冲层, 柔性 ITO 薄膜的粗糙度 $R_a=10.81 \text{ nm}$; 加 SiO₂ 缓冲层, 平均粗糙度 $R_a=7.07 \text{ nm}$ 。蒸镀 SiO₂ 缓冲层时, 由于离子辅助的作用, 使得 SiO₂ 分子在柔性基板表面的迁移率高, 一方面填补了柔性基板的凸凹不平的缺陷, 另一方面减少了 SiO₂ 薄膜本身的阴影效应, 避免了在薄膜生长时柱状结构的形成。两方面的作用使得柔性 ITO 薄膜的表面光洁度得到改善^[7]。

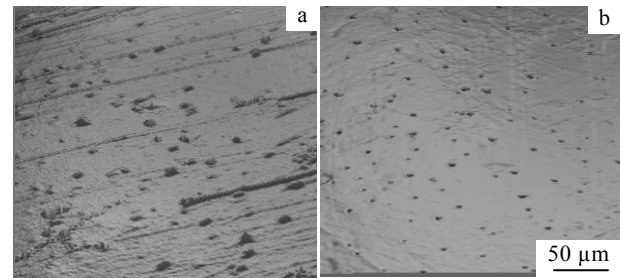


图 4 柔性 ITO 薄膜表面形貌

Fig.4 Surface morphology of ITO films on PET substrates: (a) without buffer layer and (b) with buffer layer

2.4 抗弯曲特性分析

对于柔性 ITO 薄膜, 要求其具有一定弯曲折叠的特性, 即在薄膜弯曲时电阻率基本保持不变。为了测试薄膜的抗弯曲特性, 找出薄膜的极限弯曲半径。对于不同曲率半径的薄膜进行电阻测量, 实验结果见表 3。

表 3 柔性 ITO 薄膜的弯曲特性

Table 3 Bending properties of ITO films

PET		PET+SiO ₂	
Radii/cm	Resistance/ Ω	Radii/cm	Resistance/ Ω
∞	500	∞	359
5	530	5	368
4	600	4	370
3	700	3	381
2	900	2	385
1.5	1 200	1.5	3 700
1	4 500	1	12 000
0.5	10 000	0.5	25 000

如表 3 所示, 对于 PET 衬底的 ITO 薄膜, 未弯曲时的电阻为 500 Ω , 随着薄膜弯曲半径减小, 其电阻逐渐增加, 弯曲半径越小, 电阻增加的幅度越大, 说明 ITO 薄膜断裂或脱落速度加快。对于 PET+SiO₂ 衬底的 ITO 薄膜, 在弯曲半径大于 1.5 cm 时, 薄膜的电阻随弯曲半径变化的很小, 即薄膜在一定的弯曲范围内其电阻基本保持不变; 当薄膜弯曲到直径 1.5 cm

时, 电阻快速变大, 此时说明薄膜已经断裂。薄膜的机械特性(如断裂或脱落)决定于薄膜的断裂韧性和薄膜与衬底的界面韧性(即粘附力)^[8]。对于 PET+SiO₂ 衬底上的 ITO 薄膜, 由于 SiO₂ 薄膜的缓冲作用以及氩离子束辅助的作用使得 ITO 薄膜的界面韧性增加, 在一定应力作用下, 减少了 ITO 薄膜破损的可能, 从而使得加缓冲层的 ITO 薄膜在一定的弯曲状态下其电阻保持一定的稳定性。

3 结 论

增加 SiO₂ 缓冲层后, 柔性 ITO 薄膜的 X 射线衍射特征峰的强度增加; 薄膜电阻率减低(为 $1.21 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$); 可见光峰值透过率为 85% 左右; 表面相对光滑; 薄膜电阻在一定的弯曲状态保持一定的稳定性。

参考文献 References

- [1] Sun Yi (孙 裔), Diao Xungang(刁训刚), Yang Meng(杨 盟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 1(36): 86
- [2] Yang Liying(杨利营), Yin Shougen(印寿根), Hua Yulin(华玉林) *et al.* *Functional Materials*(功能材料) [J], 2006, 1(36): 10
- [3] de Carvalho C N, Lavareda G, Fortunato E *et al.* *Materials Science & Engineering B*[J], 2005, 25(1~3): 66
- [4] Pei Z L, Sun C, Tan M H *et al.* *J Appl Phys*[J], 2001, 90(7): 3432
- [5] Yu Zhinong(喻志农), Xiang Longfeng(相龙峰), Xue Wei(薛唯) *et al.* *Journal of Beijing Institute of Technology* (北京理工大学学报)[J], 2007, 27(10): 924
- [6] Li Shitao(李世涛), Qiao Xueliang(乔学亮), Chen Jianguo(陈建国). *Materials Review*(材料导报)[J], 2004, 11(18): 3
- [7] Tian Binbo(田民波). *Thin Film Technology and Thin Film Material*(薄膜技术及薄膜材料)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006
- [8] Zhong Chen, Brian Cotterell, Wei Wang. *Engineering Fracture Mechanics*[J], 2002, 69: 597

Effects of SiO₂ Buffer Layer on the Characteristics of Flexible ITO Films

Yu Zhinong, Xiang Longfeng, Li Yuqiong, Xue Wei
(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The flexible ITO films were fabricated on PET substrate by Ion Beam Assisted Deposition (IBAD), and the effects of SiO₂ buffer layer on the properties of ITO films were researched. The properties of ITO films were studied using X-ray diffraction (XRD), UV-VIS spectrometer, four-point probe and optical profiler. The results show that the SiO₂ interlayer between ITO films and PET results in an increase of X-ray peak intensity of ITO film and a decrease of resistivity to $1.21 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; in addition, the transmittance decreases to 85% and the surface is relatively smooth. The resistivity of the ITO films bent to some extent keeps some stability.

Key words: ion beam assisted deposition; ITO film; SiO₂ buffer layer

Biography: Yu Zhinong, Ph. D., Associated Professor, Department of Optical Engineering, School of Information Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, Tel: 0086-10-68913259-11, E-mail: znyu@bit.edu.cn