

文章编号: 0253-2239(2010)04-1205-06

# 无机缓冲层对柔性 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 薄膜光电及耐弯曲性能影响的研究

李玉琼 喻志农\* 冷 健 薛 唯 夏 樊 丁 肇

(北京理工大学光电学院薄膜与显示技术实验室, 北京 100081)

**摘要** 在室温条件下采用离子辅助沉积技术在柔性衬底上依次制备无机缓冲层及  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO) 薄膜, 重点研究了不同无机缓冲层对柔性 ITO 薄膜光电及耐弯曲性能的影响。研究发现  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  无机缓冲层对 ITO 薄膜的方阻、光学透射比、耐弯曲性能等机电特性影响各异: 添加  $\text{SiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜其方阻变化率最大, 方阻降低率达 29.8%, 而添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层的 ITO 薄膜其方阻变化率最小, 方阻降低率仅为 5.6%; 添加  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层的 ITO 薄膜其可见光透射比最佳, 平均透射比达 85% 以上, 而添加  $\text{SiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜其可见光透射比最差, 但其平均透射比也高于 80%;  $\text{SiO}_2$  在耐弯曲半径上对 ITO 薄膜的改善效果比  $\text{TiO}_2$  更佳, 而当 ITO 薄膜以弯曲半径  $R=0.8$  cm 和  $R=1.2$  cm 发生内弯时,  $\text{SiO}_2$  对 ITO 薄膜耐弯曲次数性能的改善效果不及  $\text{TiO}_2$ 。

**关键词** 柔性 ITO 薄膜; 无机缓冲层; 离子辅助沉积; 光电特性; 耐弯曲性能

中图分类号 O 484.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS20103004.1205

## The Effects of Inorganic Buffer Layers on the Flexible Indium-Tin-Oxide Films' Photoelectric Properties and Bending Resistance Performance

Li Yuqiong Yu Zhinong Leng Jian Xue Wei Xia Fan Ding Zhao

(The Laboratory of Thin Film and Display Technology, School of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract** Inorganic buffer layers and transparent conductive  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  (ITO) films were deposited sequentially on flexible polyethylene terephthalate (PET) substrates by ion assisted deposition (IAD) at room temperature. The effects of inorganic buffer layers on the photoelectric properties and bending resistance performance of flexible ITO films were investigated detailedly. The results show that the effects of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  buffer layers on the sheet resistance, optical transmittance and bending resistance performance of ITO films are different. Adding  $\text{SiO}_2$  to reduce the sheet resistance of ITO films is the best proposal, of which the reducing rate reaches 29.8%, but adding  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is inadvisable, of which the reducing rate is only 5.6%; The visible light transmittance of ITO films with  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  is optimal, of which the average transmittance is over 85%, and the average transmittance of ITO films with  $\text{SiO}_2$  is above 80%. It is found that the ITO films with  $\text{SiO}_2$  have better resistance stabilities compared to ones with  $\text{TiO}_2$  when the ITO films are bent at the same bending radius, but the ITO films with  $\text{SiO}_2$  have worse resistance stabilities compared to ones with  $\text{TiO}_2$  when the ITO films are inwards bent at the bending radius of  $R=0.8$  cm and  $R=1.2$  cm.

**Key words** flexible ITO thin film; inorganic buffer layers; ion assisted deposition (IAD); photoelectric properties; bending resistance performance

### 1 引 言

相对于刚性衬底的透明  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$  导电薄膜

(简称 ITO 薄膜), 柔性衬底导电薄膜具有更多的优点与实用性, 从而被广泛地应用于柔性光电器件、透

收稿日期: 2009-04-29; 收到修改稿日期: 2009-06-01

基金项目: 国家部委预研项目(51302060203)资助课题。

作者简介: 李玉琼(1982—), 男, 博士研究生, 主要从事柔性电致发光显示方面的研究。

E-mail: liyuqiong@imech.ac.cn

导师简介: 薛 唯(1956—), 男, 教授, 主要从事光电信息获取、存储、显示与处理方面的研究。E-mail: xuewei@bit.edu.cn

\* 通信联系人。E-mail: znyu@bit.edu.cn

明电磁屏蔽材料以及可折叠的热反射镜等方面。高质量的柔性透明 ITO 薄膜不但要求具有低电阻、高透射比,而且具有良好的抗弯曲性能,但由于受现有低温制备技术的限制,柔性透明 ITO 薄膜的光电及耐弯曲性能很难满足实际使用要求。所以如何制备出高质量柔性透明 ITO 导电薄膜成为当今光电研究领域的热点问题之一。

柔性 ITO 导电薄膜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。低温制备不利于有机柔性衬底表面上 ITO 薄膜原子的扩散、形核、生长,从而使制备的柔性透明导电薄膜的电阻率大、可见光透射比低以及和衬底的结合力差<sup>[1]</sup>。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。在柔性衬底表面上蒸镀无机缓冲层是目前常用的柔性衬底表面处理方法。通常沉积的无机缓冲层有 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。Jae-Suk Hong 等<sup>[2]</sup>研究出在碱石灰玻璃上添加 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 缓冲层能有效改善碱金属离子对 IZO 薄膜水氧阻隔性、薄膜均匀性等性能的破坏。Carvalho 等<sup>[3]</sup>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  $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,光学透射比达到 85% 以上。Pei 等<sup>[4]</sup>在有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 缓冲层的 PET 基片和纯 PET 基片上制备 ZAO 薄膜,结果发现在有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ,其光学透射比为 80%。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。

离子辅助法可以实现低温成膜,改善薄膜的微观结构、力学性质并提高薄膜的附着力<sup>[5]</sup>。本文利用离子辅助电子束沉积法在柔性衬底上室温制备无机缓冲层及 ITO 导电薄膜,研究 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无机缓冲层对柔性 ITO 薄膜光电特性及抗弯曲性能的影响。

## 2 实 验

实验采用自行研制的 ZZSX-800ZA 型全自动真空镀膜机,离子源采用考夫曼(Kaufman)离子源。衬底选用商用 PET 聚合物,其中 ITO 膜料采用 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SnO<sub>2</sub> (纯度均为 99.99%) 粉末按重量比

9:1 混合,压膜成柱状的氧化物膜料。蒸镀前首先将氩气(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,离子源屏压为 350 V,束流 80 mA,然后在氩离子辅助下蒸发制备各种缓冲层及 ITO 薄膜。根据实验室积累的室温条件下制备薄膜的最佳工艺参数,各缓冲层的制备工艺参数如表 1 所示(薄膜厚度是依据 Filmaster 光学设计软件缓冲层与 ITO 薄膜复合膜层平均可见光透射比最大而设计),而 ITO 薄膜的制备工艺参数如下:离子源屏压为 350 V,束流为 80 mA,氩流量为 6 ml/min,温度为室温,薄膜厚度为 200 nm。蒸发速率与通氧率将在结果与讨论部分进行探讨。

表 1 缓冲层的制备工艺参数

Table 1 Preparation parameters of buffer layers

Buffer layers Parameters	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Accelerating voltage / V	330	330	330
Beam current / mA	100	100	100	100
O <sub>2</sub> / (ml/min)	0	23	23	0
Ar / (ml/min)	6	6	6	6
Evaporation rate / (nm/s)	0.6	0.3	0.3	0.3
Thickness / nm	178	108	124	157
Vacuum / 10 <sup>-2</sup> Pa	0.9	2.0	2.0	1.6
Temperature / °C	30	30	30	30

实验采用晶控仪控制薄膜厚度及蒸发速率,并采用椭圆仪(VASE, J. A. Woollam Co., Inc.)进行校准<sup>[6]</sup>;利用四探针电阻测试仪(Model RT-70, NAPSON, Japan)测量薄膜的方块电阻(方阻);分光光度计(UV-2802S, UNICO, USA)测量其光学透射比;岛津 XRD 6000 衍射仪分析其结晶性;TM 1000 电子扫描电镜观察薄膜表面形貌。

ITO 薄膜样品弯曲状态下的测试方法如图 1 所示,因弯曲状态下四探针方阻测试仪不便于测试薄膜方阻,所以采用万用表测试弯曲状态下的薄膜

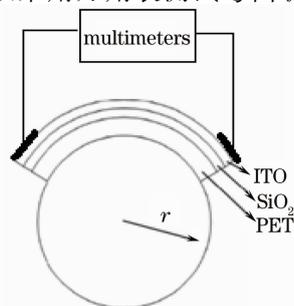


图 1 ITO 薄膜弯曲测量装置

Fig. 1 Measurement set of ITO films while bending

电阻。采用半径大小不同的塑料圆柱管作为设定曲率半径的装置,用胶带进行样品固定。ITO 薄膜样品大小为  $8\text{ mm}\times 40\text{ mm}$ ,测量间距为  $30\text{ mm}$ 。在测量薄膜的两端镀上  $200\text{ nm}$  厚的  $\text{Ag}$  膜( $80\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ )作为连接电极,测量误差约为  $10\%$ ,采用多次测量取平均值法处理实验数据。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 蒸发速率及通氧速率对 ITO 薄膜方阻的影响

因 ITO 导电薄膜的制备工艺参数中蒸发速率及通氧速率对 ITO 薄膜的方阻影响很大<sup>[7]</sup>,下面将讨论蒸发速率与通氧速率两个工艺参数对 ITO 薄膜方阻的影响,以寻求最佳工艺参数。如图 2 和图 3 所示,图 2 给出了蒸发速率与 ITO 薄膜方阻的关系(固定通氧速率为  $18\text{ ml/min}$ ),图 3 给出了通氧速率与 ITO 薄膜方阻的关系(固定蒸发速率为  $0.6\text{ nm/s}$ )。

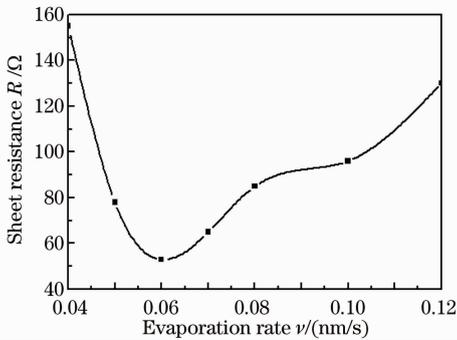


图 2 ITO 薄膜方阻与蒸发速率的关系曲线  
Fig. 2 Relation between sheet resistance of ITO films and evaporation rate

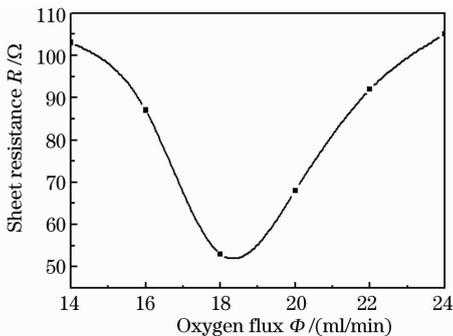


图 3 ITO 薄膜方阻与通氧速率的关系曲线  
Fig. 3 Relation between sheet resistance of ITO films and oxygen flux

由图 2 可知,方阻随蒸发速率的增大先减小后增大。当蒸发速率为  $0.6\text{ nm/s}$  时,ITO 薄膜的方阻最小。蒸发速率影响到氧化物补氧的充分性、薄膜的密度、结晶粒子的大小及薄膜对基板的附着力。而 ITO 薄膜的导电机理一般可以归纳为三点<sup>[8]</sup>:1)

氧空位导电;2)  $\text{In}^{3+}$  格点被  $\text{Sn}^{4+}$  置换所形成的杂质导电;3) 晶格间存在填隙原子  $\text{In}$  而导电。当蒸发速率偏小时,氧化物补氧充分,氧空位减少导致薄膜方阻增大;当蒸发速率偏高时,氧化物补氧不充分,产生低价氧化物且形成的晶体结构不完整,晶粒相对较大,所以方阻也随之变大。

由图 3 可知,方阻随通氧速率的增大先减小后增大。当通氧率为  $18\text{ ml/min}$  时,ITO 薄膜的方阻最小。当通氧率过低时,薄膜因缺氧而出现低价氧化物,如  $\text{InO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}$  及  $\text{SnO}$  等,根据薄膜导电原理可知,二价锡原子的存在降低了导带中电子的浓度,从而影响其导电性。另外,低价氧化物的禁带宽度比较小,对可见光的吸收比较大,薄膜的透明性下降,光学性能变差。当通氧速率过高时,氧空位浓度降低,同样使其电学性能降低。因此,合适的通氧速率决定了 ITO 薄膜的导电能力,通氧速率的最佳值为  $18\text{ ml/min}$ 。

由上述可知,在给定的制备条件下,制备 ITO 导电薄膜的蒸发速率与通氧速率最佳工艺参数分别为  $0.6\text{ nm/s}$  与  $18\text{ ml/min}$ 。在接下来的 3.2 与 3.3 小节中,各样品的 ITO 薄膜制备在一次实验中完成,并采用上述最佳工艺参数。

#### 3.2 不同缓冲层对 ITO 薄膜光电性能的影响

添加缓冲层及无缓冲层的 ITO 薄膜其可见光透射比如下图 4 所示。由图 4 可知,由于各缓冲层的折射率和 ITO 的折射率不同,由光学干涉引起了一些透射峰值的出现。同时由于 ITO 薄膜属于宽禁带材料<sup>[9]</sup>,短波段存在较为严重的吸收现象。经分析比较可知,添加  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层的 ITO 薄膜其可见光透射比最高,平均透射比达  $85\%$  以上,其次是  $\text{TiO}_2$  缓冲层,而添加  $\text{SiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜其可见光透射比最低,但其平均透射比也高于  $80\%$ ,和

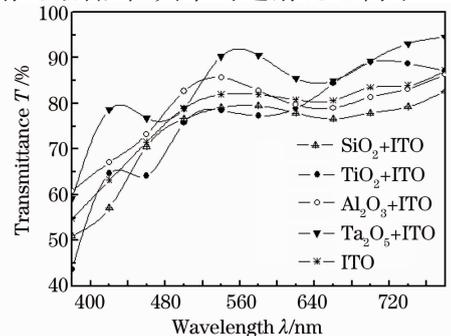


图 4 添加缓冲层与无缓冲层的 ITO 薄膜光学透射比  
Fig. 4 Transmittance of ITO films with buffer layers and without buffer layer

无缓冲层的 ITO 导电薄膜的可见光透射比大致相同。一般而言,因衬底是低折射率材料,低折射率缓冲层的透射比更高,但缓冲层厚度各异,从而出现上述现象。通过有无缓冲层的 ITO 薄膜,光学透射比图比较可知,缓冲层不影响 ITO 薄膜的光学透射比,并在某些光波段反而有所增强。

如果对添加缓冲层后 ITO 薄膜方阻的变化率  $\Delta R_0/R_0$  的定义如下:

$$\Delta R_0/R_0 = (R_0 - R'_0)/R_0 \times 100\%, \quad (1)$$

其中  $R_0$  代表未添加缓冲层的平均薄膜方阻值,  $R'_0$  代表添加缓冲层后的平均薄膜方阻值。通过测量与计算,得知各缓冲层均能对 ITO 薄膜方阻起到一定的改善作用,  $\text{SiO}_2$  缓冲层对 ITO 薄膜方阻的改善最佳,方阻降低率达 29.8%,其次是  $\text{TiO}_2$  缓冲层,其方阻降低率为 14.1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层对 ITO 薄膜方阻的降低最小,仅为 5.6%。分析其原因主要是  $\text{SiO}_2$  与 PET 衬底和 ITO 薄膜的匹配性较好<sup>[10]</sup>,同时  $\text{SiO}_2$  对 PET 表面形貌改善最佳, PET 表面的粗糙度最小、表面最平整,有利于 ITO 薄膜的生长,因此其结晶性最好,有利于填隙原子 In 的导电<sup>[11]</sup>。而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜应力大,同时  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与易 ITO 发生反应,破坏 ITO 的晶格取向,所以不利于 ITO 的导电<sup>[12]</sup>。

### 3.3 不同缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲性能的影响

薄膜的弯曲有两种方式<sup>[13,14]</sup>: 1) 薄膜朝内的弯

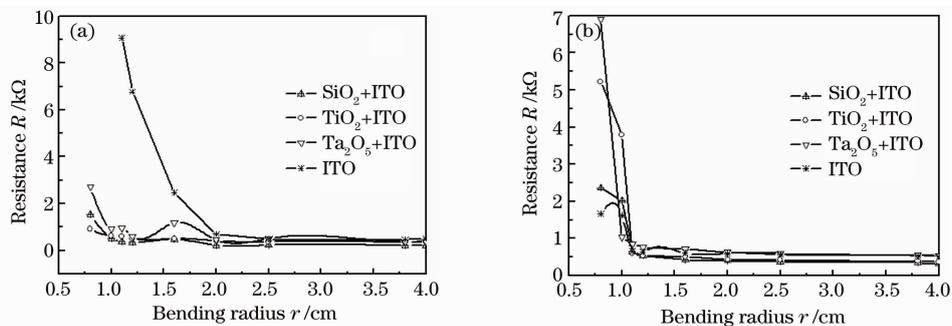


图 5 ITO 薄膜电阻与弯曲半径的关系。(a)内弯; (b)外弯

Fig. 5 Relation between the ITO film's resistance and its bending radius. (a) Inward bending; (b) outward bending

由图 5(b)可知,外弯时三种缓冲层并没有改善 ITO 薄膜的耐弯曲半径,反而恶化其性能。其成因是外弯时  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层所承受的应力为拉伸应力,由材料物理特性可知,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  硬而脆,并且表现为较强的张应力<sup>[16,17]</sup>,在拉伸应力作用下容易断裂形成裂纹,而 ITO 薄膜的微元结构在缓冲层裂纹影响下容易受到破坏, ITO 薄膜的耐弯曲半径性能就会受到影响。

由上述缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲半径实验可知,内弯时  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层能有效地改善

曲,称之为内弯,会对薄膜产生压缩应力的作用; 2) 薄膜朝外的弯曲,称之为外弯,会对薄膜产生拉伸应力的作用。压缩应力会引起薄膜的皱褶及断裂,而拉伸应力会造成薄膜的龟裂,这两种应变都有可能使得薄膜的导电能力减弱甚至于损失。

从 3.1, 3.2 节可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  缓冲层对 ITO 薄膜的光学透射比及方阻降低率的改善效果最小,而其他三种缓冲层:  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  对 ITO 薄膜的光学透射比及方阻降低率的改善效果较大。下面将进一步研究这三种缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲性能的影响。柔性 ITO 薄膜的耐弯曲特性主要表现在耐弯曲半径及耐弯曲次数这两方面。首先研究三种缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲半径性能的影响。

缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲半径性能影响的实验结果如图 5 所示。由图 5(a)可知,内弯时三种缓冲层均能对 ITO 薄膜的耐弯曲半径性能有所改善,尤其是当弯曲半径小于 2  $\text{cm}$  时,其改善效果尤为显著,其中  $\text{SiO}_2$  缓冲层的改善效果最佳。其原因是内弯时  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层所承受的应力为压缩应力,缓冲层与 ITO 薄膜要先发生褶皱形成拱膜才能产生破裂,而  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  缓冲层能有效改善 ITO 薄膜与 PET 之间的粘附性,有效减少 ITO 薄膜皱褶及裂纹的产生<sup>[11,15]</sup>。

ITO 薄膜的耐弯曲半径性能。如果对弯曲一定次数后 ITO 薄膜方阻的变化率  $\Delta R/R$  定义如下:

$$\Delta R/R = (R' - R)/R \times 100\%, \quad (2)$$

$R$  代表弯曲前 ITO 薄膜的方阻,  $R'$  代表以一定的弯曲半径弯曲一定次数后 ITO 薄膜的方阻。下面将考察当 ITO 薄膜发生内弯时,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  缓冲层对 ITO 薄膜耐弯曲次数性能的影响,其结果如图 6 所示,图 6(a)的弯曲半径  $r=0.8 \text{ cm}$ ,图 6(b)的弯曲半径  $r=1.2 \text{ cm}$ 。

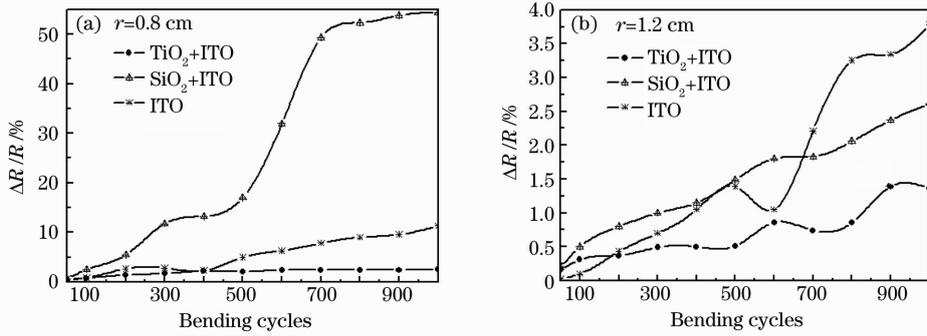


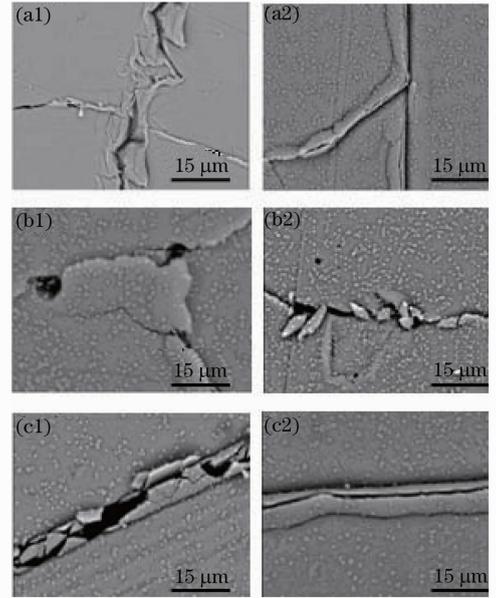
图 6 内弯时 ITO 薄膜阻值变化与弯曲次数的关系

Fig. 6 Relation between ITO film's resistance and bending cycles while inwards bent

由图 6(a)可知,当弯曲半径为 0.8 cm 时, $\text{TiO}_2$  缓冲层能有效改善 ITO 薄膜的耐弯曲次数性能,其阻值变化比无缓冲层的 ITO 有所下降,但  $\text{SiO}_2$  缓冲层却降低了 ITO 薄膜的耐弯曲次数性能,其主要原因是  $\text{SiO}_2$  硬而脆,热弹性模量很小 ( $\partial_s = 5.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ),并且其膜层厚度也较厚(178 nm),当弯曲半径较小时,在外应力作用下容易疲劳受损形成裂纹,从而导致 ITO 薄膜表面裂纹的形成,影响 ITO 薄膜的导电性能。而  $\text{TiO}_2$  的热弹性模量基本上介于 PET 与 ITO 之间,同时它合适的厚度有效地改善了 PET 表面形貌,所以它能有效地改善 ITO 薄膜的耐弯曲次数性能。但当弯曲半径为 1.2 cm 时, $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  缓冲层均能改善 ITO 薄膜的耐弯曲次数性能,尤其是弯曲次数高于 500 次时, $\text{TiO}_2$  的改善效果更佳。总体而言,如果以 ITO 薄膜方阻增长 100%来衡量其改善效果的话, $\text{TiO}_2$  对 ITO 薄膜耐弯曲次数性能的改善效果比  $\text{SiO}_2$  更佳。但  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  各自膜层厚度不一样,是否是因为薄膜厚度的影响正在进一步研究中。

以内弯方式弯曲 1000 次,无缓冲层及添加  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜其 SEM 扫描照片如图 7 所示,图 7(a1)(b1)(c1)所示为弯曲半径  $r=0.8$  cm, (a2)(b2)(c2)所示为弯曲半径  $r=1.2$  cm。

由图 7 可知,无缓冲层的 ITO 薄膜及添加  $\text{TiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜,其裂纹处形成了凸形的拱膜,拱膜的成因可归结于以下两点:1)在镀制 ITO 薄膜过程中 PET 基板由于受到离子源的轰击而使得 PET 和  $\text{TiO}_2$  温度上升,这个温度一般在  $20^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  之间,由于 PET 与  $\text{TiO}_2$ , ITO 薄膜二者的热弹性模量不同(PET 的热弹性模量  $\partial_p = 6.3 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ,  $\text{TiO}_2$  的热弹性模量  $\partial_T = 6.7 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , ITO 的热弹性模量  $\partial_I = 2 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ),从而导致 PET 与 ITO 之间, PET 与  $\text{TiO}_2$  之间以及  $\text{TiO}_2$  与 ITO 之间形成

图 7 添加  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  及无缓冲层的 ITO 薄膜以 2 种弯曲半径内弯 1000 次后的表面形貌。(a1)(a2) ITO/PET, (b1)(b2) ITO/ $\text{SiO}_2$ /PET, (c1)(c2) ITO/ $\text{TiO}_2$ /PETFig. 7 Surface properties of ITO films with and without  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  buffer layers while inwards bent 1000 cycles in two kinds of bending radius  $r$ . (a1)(a2) ITO/PET, (b1)(b2) ITO/ $\text{SiO}_2$ /PET, (c1)(c2) ITO/ $\text{TiO}_2$ /PET

热应力作用<sup>[18,19]</sup>; 2)  $\text{TiO}_2$ , ITO 与 PET 的粘附性较差,在热应力作用下, $\text{TiO}_2$ , ITO 易与 PET 剥离,在表面缺陷处产生褶皱而形成拱膜结构。由图 7(b1)(b2)可以看出添加  $\text{SiO}_2$  缓冲层的 ITO 薄膜无拱膜结构,裂纹处很平整,原因在于:1)虽然  $\text{SiO}_2$  的热弹性模量很小,而 PET 的热弹性模量比较大,这样  $\text{SiO}_2$  薄膜会在 PET 上形成一个较大的表现为压应力的热应力,但  $\text{SiO}_2$  薄膜与 PET 的粘附性比较好<sup>[15]</sup>,能有效抵抗住  $\text{SiO}_2$  薄膜与 PET 之间的热应力;2)  $\text{SiO}_2$  薄膜膜层较厚(178 nm),有效地修补了 PET 表面缺陷,使

PET 表面平整、光滑,有效地减少因表面缺陷而产生的附加应力。但 PET 与 SiO<sub>2</sub> 薄膜之间的热应力没有得到有效释放,在内弯压缩应力作用下,容易破坏 ITO 薄膜的微元结构,形成裂缝或导致薄膜的脱落,所以添加 SiO<sub>2</sub> 缓冲层的 ITO 薄膜,在弯曲 500 次以后,电阻急剧上升,如图 6(a)所示。

## 4 结 论

添加无机缓冲层能有效改善柔性衬底的表面形貌及有效阻止因热弹性模量不同而造成 ITO 薄膜微小单元结构的破裂,所以选择合适的无机缓冲层能有效地改进柔性 ITO 薄膜的光电特性及抗弯曲特性。论文较为系统地研究了 SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 四种无机缓冲层对柔性 ITO 薄膜光电特性的影响,研究出制备 ITO 薄膜最佳的蒸发速率及通氧速率:0.6 nm/s, 18 ml/min, 并研究发现添加 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 缓冲层后 ITO 薄膜的可见光透射比最高,平均透射比达 85% 以上; SiO<sub>2</sub> 缓冲层对 ITO 薄膜方阻的改善最佳,方阻降低率达 29.8%。当 ITO 薄膜发生内弯时, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 这三种缓冲层均对 ITO 薄膜的耐弯曲半径有所改善,尤其是当弯曲小于 2cm 时,其改善效果尤为显著,其中 SiO<sub>2</sub> 缓冲层的改善效果最佳,其次是 TiO<sub>2</sub>。而在耐弯曲次数上由于 SiO<sub>2</sub> 较佳的粘附性能使得热应力没有得到有效释放,从而导致 SiO<sub>2</sub> 对 ITO 薄膜耐弯曲次数的改善效果不及 TiO<sub>2</sub>。

## 参 考 文 献

- 1 Yang Liying, Yin Shougen, Hua Yulin *et al.*. Flexible substrates and encapsulation methods for flexible organic light emitting devices[J]. *Functional materials*, 2006, **1**(37): 10~13  
杨利营,印寿根,华玉林等. 柔性显示器件的衬底材料及封装技术[J]. *功能材料*, 2006, **1**(37): 10~13
- 2 J. S. Hong, B. R. Rhee, H. M. Kim *et al.*. Enhanced properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin films deposited on soda lime glass due to barrier layers of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **467**(1-2): 158~161
- 3 C. N. de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato *et al.*. ITO films with enhanced electrical properties deposited on unheated ZnO-coated polymer substrates[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2005, **25**(1~3): 66~69
- 4 Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan *et al.*. Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO: Al films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(7): 3432~3436
- 5 Shi Jiqun, Zhou Jingying, Ma Zhiyao *et al.*. A study on transparent & electrically conducting film (ITO) deposited by electron beam[J]. *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech.*, 1998, **26**(3): 9~12  
史济群,周京英,马稚尧等. 电子束法沉积 ITO 透明导电膜的研究[J]. *华中理工大学学报*, 1998, **26**(3): 9~12

- 6 Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 403~408  
孙兆奇,曹春斌,宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭偏光谱研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 403~408
- 7 L. D. Wang, Y. Qiu, L. Yang *et al.*. Research on the adhesive ability between ITO anode and PET substrate improved by polyimide buffer layer [J]. *Chin. Sci. Bull.*, 2005, **50**(6): 505~508
- 8 G. P. Crowford, Dai Yongping. Flexible flat-panel displays[J]. *Advanced Display*, 2005, **08**(54): 48~53  
G. P. Crowford, 代永平. 柔性平板显示器[J]. *现代显示*, 2005, **08**(54): 48~53
- 9 C. Liu, T. Matsutani, T. Asanuma *et al.*. Preparation and characterization of indium tin oxide films formed by oxygen ion beam assisted depositions [J]. *Appl. Phys.*, 2003, **93**(4): 2262~2264
- 10 Li Shitao, Qiao Xueliang, Chen Jianguo. Indium tin films deposited on plastic substrate at low temperature [J]. *Mater. Rev.*, 2004, **11**(18): 3~5  
李世涛,乔学亮,陈建国. 塑料基底低温沉积 ITO 薄膜的研究[J]. *材料导报*, 2004, **11**(18): 3~5
- 11 Xiang Longfeng. Flexible TCO Films Deposited at Low Temperature [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007. 40~63  
相龙锋. 柔性透明导电薄膜的低温制备[M]. 北京:北京理工大学, 2007. 40~63
- 12 Wang Zuming. Insulating layers of thin film electroluminescent devices[J]. *Optoelectronic Technology*, 1988, **2**(5): 31~35  
王祖明. 交流薄膜电致发光器件的绝缘层[J]. *光电子技术*, 1988, **2**(5): 31~35
- 13 Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco *et al.*. Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays[J]. *Thin Solid Films*, 2004, **460**(1~2): 156~166
- 14 Darran R. Cairns, Richard P. Witte II, Daniel K. Sparacin *et al.*. Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates[J]. *Appl. Phys.*, 2000, **76**(11): 1425~1427
- 15 Yu Zhihong, Li Yuqiong, Xia Fan *et al.*. Properties of indium tin oxide films deposited on unheated polymer substrates by ion beam assisted deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2009, **517**: 5395~5398
- 16 Wang Huaqing. Study on the thin film stress [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2007. 76~79  
王华清. 薄膜应力研究[D]. 北京:北京理工大学, 2007. 76~79
- 17 Shao Shuying, Tian Guanglei, Fan Zhengxiu *et al.*. Influences of the deposition parameters and aging time on the residual stress of SiO<sub>2</sub> films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 126~130  
邵淑英,田光磊,范正修等. 沉积参量及时效时间对 SiO<sub>2</sub> 薄膜残余应力的影响[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 126~130
- 18 Zeng Weiqiang, Yao Jianke, He Hongbo *et al.*. Influence of substrate temperature on the properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by direct current magnetron sputtering[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(12): 2031~2035  
曾维强,姚建可,贺洪波等. 基底温度对直流磁控溅射 ITO 透明导电薄膜性能的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(12): 2031~2035
- 19 Shao Shuying, Fan Zhengxiu, Fan Ruiying *et al.*. Effects of deposition temperatures on the properties of ZrO<sub>2</sub> thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6): 701~704  
邵淑英,范正修,范瑞瑛等. 沉积温度对电子束蒸发沉积 ZrO<sub>2</sub> 薄膜性质的影响[J]. *中国激光*, 2004, **31**(6): 701~704